

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Фізико-математичний факультет  
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла

---

«На правах рукопису»

УДК 543.429.22,

544.022.343.8,

544.175, 546.714

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис) (ім'я, прізвище)

“ 12 ” травня 2021 р.

## Магістерська дисертація

зі спеціальності 104 – фізика та астрономія

Освітньо – наукова програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

на тему: Електронні властивості парамагнітних центрів пов'язаних з марганцем в титанатах магнію

Виконала: студентка другого (магістерського) рівня вищої освіти, групи ОФ-91мн  
(шифр групи)

Шевека Олена Ігорівна

(ПІБ)

(підпис)

Науковий керівник доцент, д.ф.-м.н. Савченко Дарія Вікторівна

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Консультант д.ф.-м.н. Ворона Ігор Петрович

(науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Рецензент д.ф.-м.н., професор Решетняк Сергій Олександрович

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_

(підпис)

Київ – 2021 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут/факультет фізико-математичний  
(повна назва)

Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла  
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

Спеціальність 104 – фізика та астрономія

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри  
Віталій КОТОВСЬКИЙ  
(підпис) (ім'я, прізвище)  
«01» вересня 2020 р.

**ЗАВДАННЯ  
на магістерську дисертацію студентки  
Шевеки Олени Ігорівни**  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Електронні властивості парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, в титанатах магнію  
Науковий керівник дисертації д.ф.-м.н., доцент Савченко Дарія Вікторівна  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «26» березня 2021 р. № 901С

2. Строк подання студентом дисертації 14.05.2021

3. Об'єкт дослідження керамічні зразки  $MgTiO_3:Mn$  та  $Mg_2TiO_4:Mn$  з концентрацією Mn 0.1%, отримані шляхом змішування порошків  $MgO$  та  $TiO_2$ , додаванням водного розчину  $MnSO_4$  та подальшого відпалу за  $1200^\circ C$  в атмосфері кисню

4. Предмет дослідження (Вихідні дані – для магістерської дисертації за освітньо-професійною програмою) електронні властивості парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, у керамічних зразках

титанату магнію, легованих марганцем

5. Перелік завдань, які потрібно розробити провести аналіз літератури за темою: «Електронні властивості парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, в титанатах магнію»; методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) встановити електронні властивості парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, у керамічних зразках титанату магнію
6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу \_\_\_\_\_  
Рисунків – 35 , таблиць – 1

7. Орієнтовний перелік публікацій \_\_\_\_\_

1). **Шевека, О. І.** Електронна структура домішки марганцю у  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  / О. І. Шевека, Д.В. Савченко, І.П. Ворона // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, 6-7 жовтня, 2020 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2020. – С. А15.

2). **Шевека, О. І.** Електронна структура домішки марганцю у  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  / О. І. Шевека, Д.В. Савченко, І.П. Ворона // VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ» 16-17 жовтня, 2020 : зб. мат. конф. / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2020. – С. 46-47.

8. Консультанти розділів дисертації\*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1-4	д.ф.-м.н. І. П. Ворона, п.н.с. Інституту фізики напівпровідників ім. В.С.Лашкарьова НАН України		

9. Дата видачі завдання 01.09.2020

### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	25.11.2019	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	25.11.2019	Виконано
3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	25.11.2019 – 15.03.2020	Виконано
4	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	28.11.2019 – 15.02.2021	Виконано
5	Наукові дослідження за темою МД	03.12.2019 – 06.12.2019	Виконано
6	Аналіз отриманих результатів	07.12.2019 – 09.09.2020	Виконано
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних по темі МД	10.09.2020 – 08.03.2021	Виконано
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	15.03.2021 – 28.04.2021	Виконано
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	29.04.2021	Виконано
10	Отримання відгуку від керівника МД	30.04.2021	Виконано
11	Перевірка МД на плагіат	05.05.2021	Виконано
12	Формування плану публікацій по темі МД або документів по впровадженню (лист з підприємства або подання проекту впровадження в «КПП ім. Ігоря Сікорського»)	06.05.2021	Виконано
13	Подання МД на рецензію	08.05.2021	Виконано
14	Попередній захист МД	12.05.2021	Виконано
15	Здача МД на нормо-контроль	14.05.2021	Виконано

	(додержання вимог до оформлення МД)		
16	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	12.05.2021 – 14.05.2021	Виконано
17	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедру загальної фізики та ФТТ	17.05.2021	Виконано
18	Відправка анотації МД на сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	14.05.2021	Виконано
19	Остаточний захист МД	20.05.2021	Виконано
20	Відправка матеріалів МД у бібліотеку «КПІ ім. Ігоря Сікорського» та сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	14.05.2021	Виконано

Студент

\_\_\_\_\_  
(підпис)

О.І. Шевека  
\_\_\_\_\_  
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Д.В. Савченко  
\_\_\_\_\_  
(ініціали, прізвище)

\_\_\_\_\_  
\* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника

## РЕФЕРАТ

**Актуальність теми:** Останнім часом у люмінофорах червоного світіння домішку марганцю було запропоновано у якості більш дешевої альтернативи небезпечним рідкоземельним домішкам, що зазвичай використовуються у цих люмінофорах. Але, на жаль, фторидні сполуки, необхідні як сполучна речовина для марганцю, призводять до забруднення навколишнього середовища, оскільки в процесі виготовлення використовується концентрована флуоридна кислота. В свою чергу титанати магнію з центрами люмінесценції, пов'язаними з марганцем, є екологічно-чистими люмінофорами червоного світіння, що не містять рідкоземельних елементів та фтору. Тому вивчення електронної структури домішки Mn, що відповідає за люмінесцентні властивості титанатів магнію, є актуальною задачею для подальшого застосування цих матеріалів при виготовленні світлодіодних приладів, які імітують природне сонячне світло.

**Об'єкт дослідження:** керамічні зразки  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$  з концентрацією Mn 0.1%, отримані шляхом змішування порошків  $\text{MgO}$  та  $\text{TiO}_2$ , додаванням водного розчину  $\text{MnSO}_4$  та подальшого відпалу за  $1200^\circ\text{C}$  в атмосфері кисню.

**Предмет дослідження:** електронні властивості парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, у керамічних зразках титанату магнію, легованих марганцем.

**Мета роботи:** встановлення електронної структури парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, у керамічних зразках титанату магнію, легованих марганцем та аналіз отриманих даних.

**Методи дослідження:** електронний парамагнітний резонанс.

**Задачі дослідження:** провести аналіз літератури за темою: «Електронні властивості парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, в титанатах магнію»; методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) встановити

електронні властивості парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, у керамічних зразках титанату магнію, легованих марганцем.

**Наукова новизна одержаних результатів:** Встановлено, що концентрація парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, вища у  $\text{MgTiO}_3$ , ніж у  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ . Встановлено, що парамагнітний центр  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ), має короткі часи спінової релаксації, та уточнено параметри його спінового Гамільтоніана у керамічних зразках  $\text{MgTiO}_3$ . Виявлено температурну залежність параметра розщеплення в нульовому полі  $D$  для іонів  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$ , яку було пояснено коливаннями ґратки, застосовуючи модель Дебая. Виявлено парамагнітний центр, пов'язаний з марганцем, який може бути віднесений як до заборонених переходів від  $\text{Mn}^{2+}$ , так і до іонів  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) у  $\text{MgTiO}_3$ .

**Практичне значення одержаних результатів:** Отримані результати мають важливе значення для розуміння природи світловипромінюючих центрів у титанатах магнію та їх подальшого застосування при створенні світлодіодів. Отримані параметри спінового Гамільтоніана для домішки марганцю мають важливе значення для подальших теоретичних розрахунків, зокрема визначення просторового розподілу електронної хвильової функції марганцю у  $\text{MgTiO}_3$ .

#### **Публікації.**

- 1). **Шевека, О. І.** Електронна структура домішки марганцю у  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$  / О. І. Шевека, Д.В. Савченко, І.П. Ворона // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, 6-7 жовтня, 2020 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2020. – С. А15.
- 2). **Шевека, О. І.** Електронна структура домішки марганцю у  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$  / О. І. Шевека, Д.В. Савченко, І.П. Ворона // VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ» 16-17 жовтня, 2020 : зб. мат. конф. / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2020. – С. 46-47.

**Апробація результатів дисертації:** Результати роботи представлені на двох науково-практичних конференціях.

**Ключові слова:** титанат магнію, марганець, електронна структура, спіновий Гамільтоніан, електронний парамагнітний резонанс.

**В роботі наведено:** використаної літератури – 40, сторінок – 88, рисунків – 36, таблиць – 1.



## ABSTRACT

**Actuality:** Recently, manganese impurity in the red-emitting phosphors has been proposed as a cheaper alternative to the hazardous rare-earth impurities commonly used in these phosphors. But, unfortunately, fluoride compounds, necessary as a binder for manganese, lead to environmental pollution, since concentrated hydrofluoric acid is used in the manufacturing process. Magnesium titanates with luminescence centers associated with manganese, in turn, are environmentally friendly red luminophores that do not contain rare-earth elements and fluorine. Therefore, the study of the electronic structure of the Mn impurity, which is responsible for the luminescent properties of magnesium titanates, is an actual task for the further use of these materials of LED devices that simulate natural sunlight.

**The object of research:** ceramic samples of  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  and  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$  with a Mn concentration of 0,1%, obtained by mixing  $\text{MgO}$  and  $\text{TiO}_2$  powders, adding an aqueous solution of  $\text{MnSO}_4$  and further annealing at  $1200^\circ\text{C}$  in an oxygen atmosphere.

**The research subject:** electronic properties of paramagnetic centers associated with manganese in ceramic samples of magnesium titanate doped with manganese.

**Purpose of work:** determination of the electronic structure of paramagnetic centers associated with manganese in ceramic samples of magnesium titanate doped with manganese and analysis of the data obtained.

**Research methods:** electron paramagnetic resonance.

**Research tasks:** to analyze the literature by the topic: "Electronic properties of paramagnetic centers associated with manganese in magnesium titanate"; to establish the electronic properties of paramagnetic centers associated with manganese in ceramic samples of magnesium titanate doped with manganese using the electron paramagnetic resonance (EPR) method.

**The novelty of the research:** It was found that the concentration of paramagnetic centers associated with manganese is higher in  $\text{MgTiO}_3$  than in  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ . A paramagnetic center  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) with short spin relaxation times was revealed.

The parameters of its spin Hamiltonian in ceramic  $\text{MgTiO}_3$  samples were found. The temperature dependence of the zero-field splitting parameter  $D$  for  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{MgTiO}_3$  was revealed, which was explained by lattice vibrations using the Debye model. A paramagnetic center associated with manganese was revealed, which can be attributed either to forbidden transitions from  $\text{Mn}^{2+}$  to  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) in  $\text{MgTiO}_3$ .

***The practical significance of the obtained results:*** The obtained results are important for understanding the nature of light-emitting centers in magnesium titanates and their further application in the development of light-emitting diodes. The obtained spin Hamiltonian parameters for the manganese impurity are important for further theoretical calculations. In particular, for the determination of the spatial distribution of the electron wave function of manganese in  $\text{MgTiO}_3$ .

#### **Publications:**

1). ***Шевека, О. І.*** Електронна структура домішки марганцю у  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  / О. І. Шевека, Д.В. Савченко, І.П. Ворона // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, 6-7 жовтня, 2020 : зб. тез / Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2020. – С. А15.

2). ***Шевека, О. І.*** Електронна структура домішки марганцю у  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  / О. І. Шевека, Д.В. Савченко, І.П. Ворона // VI Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ» 16-17 жовтня, 2020 : зб. мат. конф. / Луцький національний технічний університет. – Луцьк, 2020. – С. 46-47.

***The approbation of the results:*** The results of the work were presented at two scientific-practical conferences.

***Keywords:*** magnesium titanate, manganese, electronic structure, spin Hamiltonian, electron paramagnetic resonance.

***The thesis contains:*** references – 40, pages – 88, figures – 36, tables – 1.

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс;

НВЧ – надвисока частота;

ФЛ – фотолюмінесценція;

Mn – марганець ;

LED – світловипромінюючі діоди;

WLED – білі світловипромінюючі діоди;

pc-WLED – світлодіоди на основі люмінофору;

nUV – ближній ультрафіолет;

MgTiO<sub>3</sub> – метатитанат магнію;

MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – дититанат магнію;

Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> – ортотитанат магнію;

SSL – твердотільне освітлення;

XAS – рентгенівська абсорбційна спектроскопія;

S – повний спін атому (іону);

SH – спіновий Гамільтоніан;

$\hat{H}_{SO}$  – спін-орбітальна взаємодія;

$\hat{H}_{SS}$  – спін-спінова взаємодія;

$\hat{H}_{EZ}$  – електронна Зееманівська взаємодія;

$\hat{H}_{HF}$  – надтонка взаємодія;

$\hat{H}_Q$  – ядерна квадрупольна взаємодія;

$\hat{H}_{NZ}$  – ядерна Зееманівська взаємодія;

ESO - розширені оператори Стівенса.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	12
РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНАТІВ МАГНІЮ .....	15
1.1 Титанати магнію: структура, властивості, область застосування....	15
1.2 Методи вирощування титанатів магнію .....	22
1.3 Попередні дослідження домішки марганцю в титанатах магнію методом ЕПР .....	23
Висновки до 1-го розділу .....	25
РОЗДІЛ 2 ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС .....	26
2.1 Ефект Зеємана, явище ЕПР .....	26
2.2 Спіновий Гамільтоніан .....	32
2.3 Форма та ширина лінії сигналу ЕПР .....	44
2.4 Порошковий спектр ЕПР.....	50
Висновки до 2-го розділу .....	53
РОЗДІЛ 3 ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ .....	54
3.1 Техніка експерименту ЕПР .....	54
3.2 Досліджувані зразки .....	62
3.3 Моделювання спектрів ЕПР у програмному модулі Easyspin .....	65
Висновки до 3-го розділу .....	70
РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ .....	71
4.1 Експериментальні результати.....	71
4.2 Аналіз експериментальних результатів .....	80
Висновки до 4-го розділу .....	82
ВИСНОВКИ.....	83
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	84

## ВСТУП

В останнє десятиліття люмінофорні світлодіоди почали привертати велику увагу науковців та інженерів через такі їх характеристики як: виключна світловіддача та яскравість, низьке енергоспоживання, надійність, тривалий час експлуатації та екологічна безпека. У порівнянні з такими традиційними джерелами світла як лампи накаливання, галогенні, ксенонові та флуоресцентні лампи, люмінофорні світлодіоди розглядаються як найбільш обіцяюча та новітня технологія наступного покоління для твердотільних джерел світла.

Люмінофори є не тільки ключовими та необхідними компонентами люмінофорних світлодіодів, але й в значній мірі визначають такі їх оптичні показники як: індекс передачі кольору, корельована колірна температура, світлова ефективність, номінальний строк служби та світловий потік. Через ключову роль люмінофорів у поглинанні ультрафіолетового та ближнього ультрафіолетового світла, випромінюваного напівпровідниковими чіпами, та у створенні білого світла, дослідження та розробка матеріалів для люмінофорних світлодіодів є одним з найбільш важливих та критичних завдань сьогодення.

Наразі одним з найпоширеніших методів створення люмінофорів білого світла є поєднання комерційного жовтуватого люмінофора на основі ітрій-алюмінієвого гранату, легovanого церієм, та блакитного GaN/InGaN світлодіодного чіпа (460 нм). Чіп випромінює блакитне світло та одночасно збуджує жовтий люмінофор. Такі жовті та блакитні внески призводять до випромінювання білого світла та високої світлової ефективності. Цей метод є найпопулярнішим та найпростішим шляхом для створення ефективних люмінофорів білого світла, однак, у цих люмінофорів відсутня компонента випромінювання у червоній області, що приводить до високої корельованої

колірної температури та низького індексу передачі кольору. До того ж, відсутність червоної емісійної компоненти зумовлює неможливість використання люмінофорних світлодіодів у таких стратегічно-важливих напрямках, як аграрний комплекс. Оскільки, для вирощування рослин вкрай важливим є червоний спектр світіння.

Для вирішення цієї проблеми розробляються червоні люмінофори на основі титанатів магнію, леговані домішкою марганцю, з інтенсивною широкою смугою збудження у ультрафіолетовій (300-400 нм) та блакитній області (400-500 нм) та сильним випромінюванням у червоній області (620-680 нм).

Таким чином, вивчення електронної структури домішки Mn, що відповідає за люмінесцентні властивості титанатів магнію, є актуальною задачею для подальшого застосування цих матеріалів при виготовленні світлодіодних приладів, які імітують природне сонячне світло.

## РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНАТІВ МАГНІЮ

### 1.1 Титанати магнію: структура, властивості, область застосування

Матеріали червоного люмінофора викликають значний інтерес через важливу роль в освітленні, відображенні, голографічному записі, зберіганні оптичних даних і дозиметрії, особливо в білих світлодіодах (WLED). За останні кілька десятиліть був досягнутий швидкий прогрес у виробництві білих світлодіодів, які демонструють чудові характеристики, такі як висока ефективність, компактність, тривалий термін служби, хороша стабільність матеріалу і екологічність.

Ще один багатообіцяючий напрям використання світлодіодів – вирощування рослин. Оскільки, було доведено, що штучні джерела світла можуть поліпшити зростання рослин. Але традиційні джерела світла, такі як лампи розжарювання, металогалогенні лампи, люмінесцентні лампи і натрієві лампи високого тиску, страждають від низької енергоефективності, оскільки зелена і жовта спектральна частина цих джерел світла непридатна для росту рослин. У зв'язку з тим, що синє світло (400-500 нм) і червоне світло (640-680 нм) впливають на фотосинтез і фототропізм, штучне джерело світла повинне містити синій і червоний колір. Як технологія освітлення нового покоління, світловипромінюючі діоди (LED) мають такі переваги, як тривалий термін служби, вузька смуга випромінювання і регульована потужність, що дозволяє досягти певного спектрального складу. Комбінація червоних і синіх світлодіодів широко використовується в освітленні теплиць при вирощуванні рослин і садівництві. Однак через різницю в спектральному дрейфі і швидкості

деградації червоних і синіх світлодіодних чіпів співвідношення червоного і синього світла нестабільним [1].

Також привертають увагу WLED на основі люмінофора (pc-WLED), які є дуже багатообіцяючими для генерації білого світла. На сьогоднішній день в більшості pc-WLED використовується  $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$  (YAG:  $Ce^{3+}$ ) в якості люмінофора жовтого кольору, який може збуджуватися синім світлом від кристала InGaN. Хоча ефективність перетворення висока, нестача червоної емісійної компоненти робить індекс передачі кольору (CRI) YAG:  $Ce^{3+}$  досить низьким [2].

Таким чином, щоб поліпшити якість білого світла, використовуються нові люмінофори з червоним випроміненням, які можуть збуджуватися синім світлом. Традиційними комерційними матеріалами червоного люмінофора є оксинітридні і нітридні люмінофори, леговані рідкоземельними іонами  $Eu^{2+}$  (або активовані), наприклад.  $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3$ , легований  $Eu^{2+}$ , і  $Sr_2Si_5N_8$ , легований  $Eu^{2+}$ . Рідкоземельні елементи, зокрема Eu, широко використовуються у виробництві люмінофорів, що випромінюють червоний колір. Однак складні умови синтезу нітриду і екологічно шкідливий процес видобутку рідкоземельних матеріалів роблять його дорогим. Тому необхідно розробити нові червоні люмінофори без рідкоземельних елементів для майбутнього ринку WLED.

В якості альтернативи, нещодавно викликали значний інтерес іони  $Mn^{4+}$ , який не є рідкоземельним елементом, як ефективний активатор в матеріалах червоного люмінофора, оскільки матеріали, леговані  $Mn^{4+}$ , мають низьку вартість, тривалий термін служби і екологічні властивості. Відповідно, багато дослідників досліджували спектроскопічні властивості матеріалів, легованих  $Mn^{4+}$ , зокрема оксидних і фторидних матеріалів [3].

Валентність, розташування і розподіл Mn в кристалічних ґратках визначають їх люмінесцентні властивості.

Широкі смуги збудження в ближньому ультрафіолеті (nUV) і синій області  $Mn^{4+}$  пов'язані з переходами  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  і  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ , а червоне



випромінювання пов'язане з переходом  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ . Пік випромінювання легованих  $Mn^{4+}$  матеріалів тісно пов'язаний із вибором кристалічної решітки, такої як у фторидів і оксидів. Фториди, леговані  $Mn^{4+}$ , мають сильну смугу збудження, яка добре відповідає синім світлодіодним чіпам, але різке червоне випромінювання зазвичай досягає максимуму при довжині хвилі  $< 640$  нм, а використання токсичного розчину HF шкідливе для навколишнього середовища. Оксиди зазвичай мають темно-червоне випромінювання, що більше підходить для освітлення рослин [4]. Серед оксидів, в якості матриці-господаря для  $Mn^{4+}$ , привертають увагу титанати магнію. Далі розглянемо їх більш детально.

Титанати магнію мають три основні фази:  $Mg_2TiO_4$ ,  $MgTiO_3$  та  $MgTi_2O_5$ .

Метатитанат магнію - неорганічна сполука, сіль магнію і метатитанової кислоти з формулою  $MgTiO_3$ , на вигляд безбарвні кристали. Вона є компонентом діелектричних структур з низькими втратами для мікрохвильового використання, з безліччю застосувань, включаючи смугові фільтри, антени зв'язку, супутники прямого мовлення і системи глобального позиціонування та ін.

Позняк і Барт вперше виявили, що структура  $MgTiO_3$  є  $R\bar{3}$  в 1934 році. Пізніше, в 1989 році, Векслером і фон Леонова було проведено дослідження з використанням дифракції нейтронів. Це нейтронографічне дослідження підтвердило, що середня структура  $MgTiO_3$  є тригональною  $R\bar{3}$  і виявив повне впорядкування шарів  $Mg-O_6$  і  $Ti-O_6$ . Структура  $MgTiO_3$  стабільна в широкому діапазоні температур (25-1025°C), так як про фазові переходи не повідомлялося [5].

На Рисунку 1.1 представлена кристалічна структура ромбоєдричного  $MgTiO_3$  (просторова група  $R3H$ , параметри решітки :  $a = b = 5,05478$  Å,  $c = 13,8992$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  и  $\gamma = 120^\circ$ ). Катіони оточені шістьма іонами  $O^{2-}$ , що входять у октаедри  $MO_6$  ( $M=Mg$  та  $Ti$ ), які утворюють шари в площині  $ab$ .

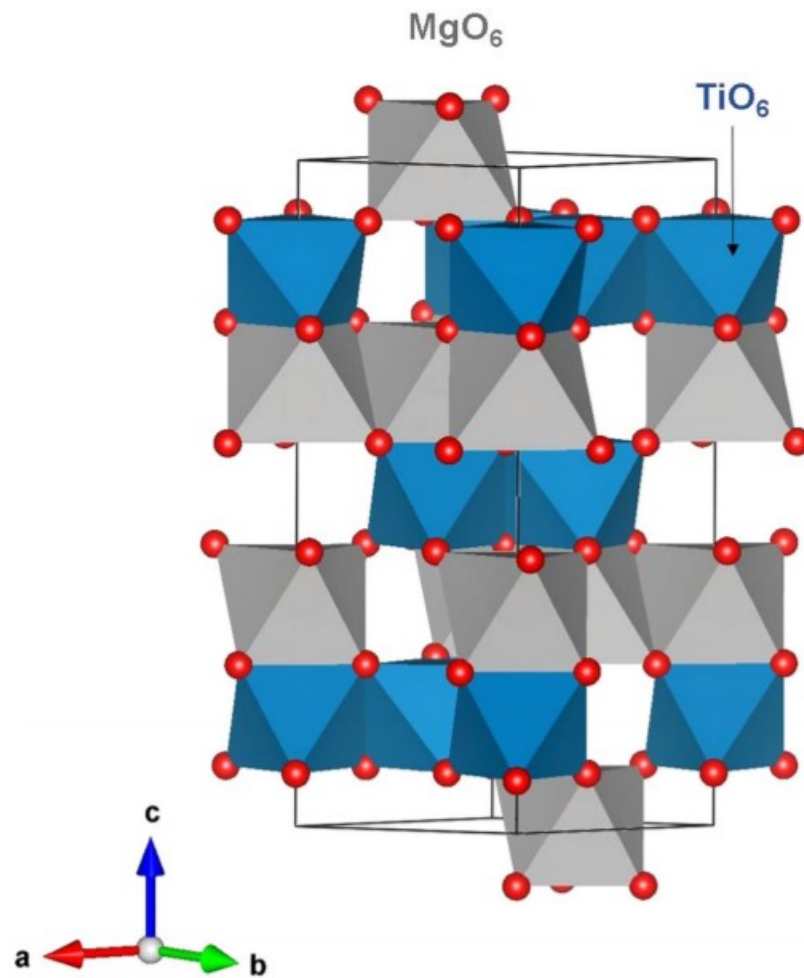


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура MgTiO<sub>3</sub> [5].

Далі, на Рисунку 1.2 представлена кристалічна структура дититанату магнію (MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

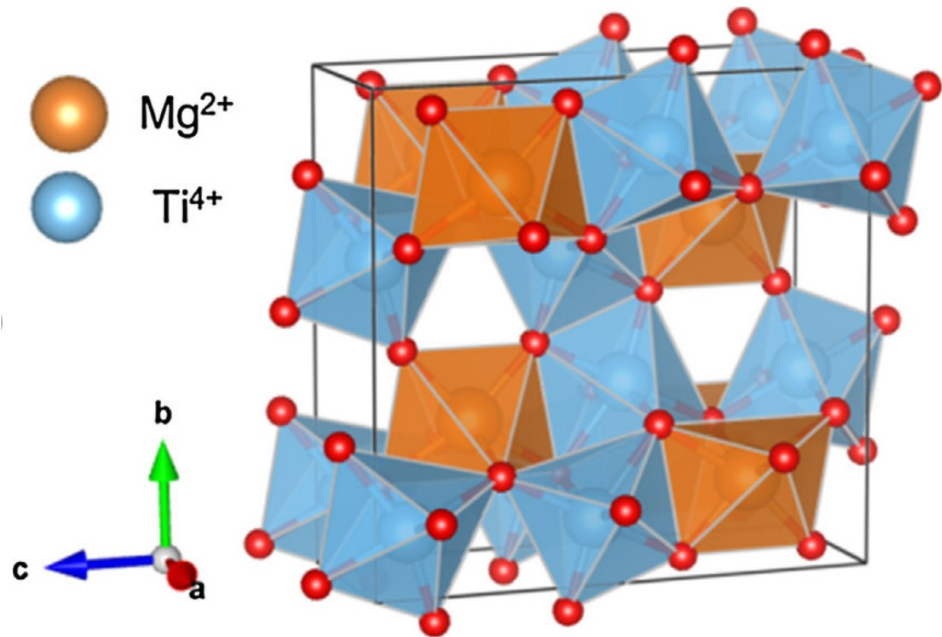


Рисунок 1.2 – Кристалічна структура  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  [6].

Серед оксидних матриць  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  вважається особливо примітною матрицею-господарем для  $\text{Mn}^{4+}$  через її чудову стабільність. На Рисунку 1.3 представлена кристалічна структура  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ . Тетраедри  $\text{Mg}/\text{TiO}_4$  позначені зеленим кольором, октаедри  $\text{Ti}/\text{MgO}_4$  – синім.

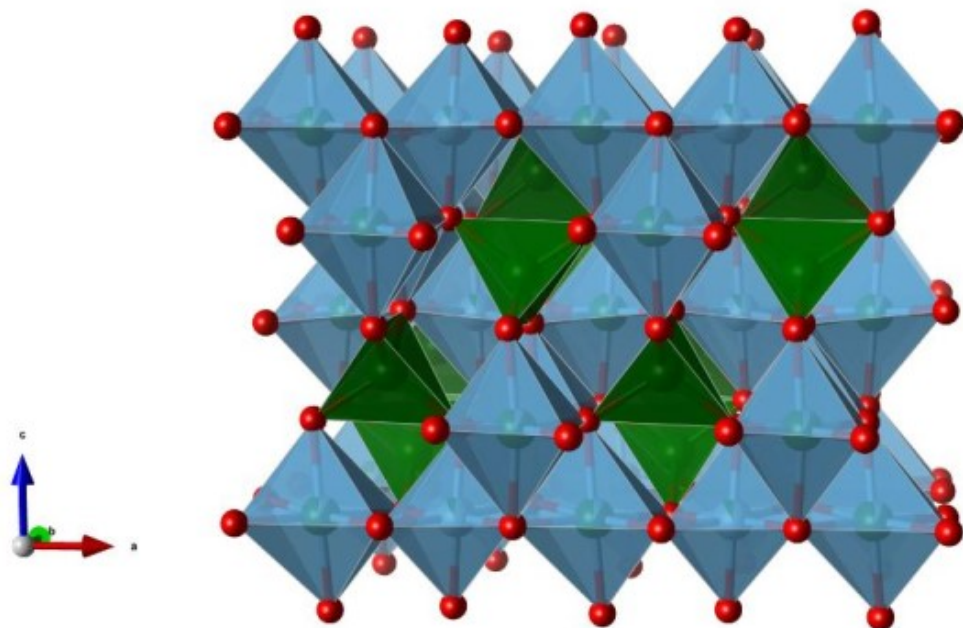


Рисунок 1.3 – Кристалічна структура  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  [7].

$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  має зворотну структуру шпінелі, в якій атоми титана займають октаедричні позиції, а атоми магнію займають як тетраедричні так і октаедричні позиції (Рисунок 1.4).  $\text{Mn}^{4+}$  з електронною конфігурацією  $3d^3$  координується з шістьма атомами кисню утворюючи октаедр  $[\text{MnO}_6]$ , подібно до  $\text{Ti}^{4+}$  у  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ .

Іонний радіус  $\text{Mn}^{4+}$  складає  $0,53 \text{ \AA}$ , що близько до радіуса  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0,605 \text{ \AA}$ ). Крім того, той самий ступінь окиснення вказує на те, що для заміни  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Mn}^{4+}$  не потребується компенсація заряду. Отже, заміна  $\text{Ti}^{4+}$  в  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  на  $\text{Mn}^{4+}$  досить здійсненна, що призводить до ефективного червоного випромінювання з піком близько  $658 \text{ nm}$ .

Таким чином,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4: \text{Mn}^{4+}$  являє собою багатообіцяючий червоний люмінофор, який може збуджуватися синім світлодіодом для освітлення рослин. Однак інтенсивність випромінювання  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4: \text{Mn}^{4+}$  чутлива до температури, що сильно обмежує його застосування в освітленні.

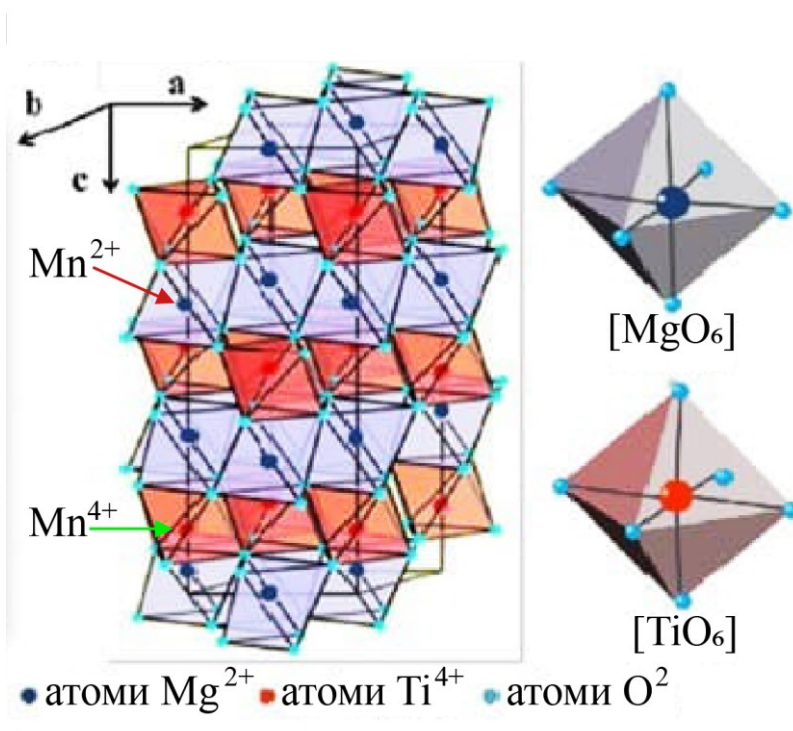


Рисунок 1.4 – Заміна  $\text{Ti}^{4+}$  в  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  на  $\text{Mn}^{4+}$  [8].

У порівнянні з порошками люмінофорна кераміка має більш високу теплопровідність, що дозволяє ефективно розсіювати тепло.

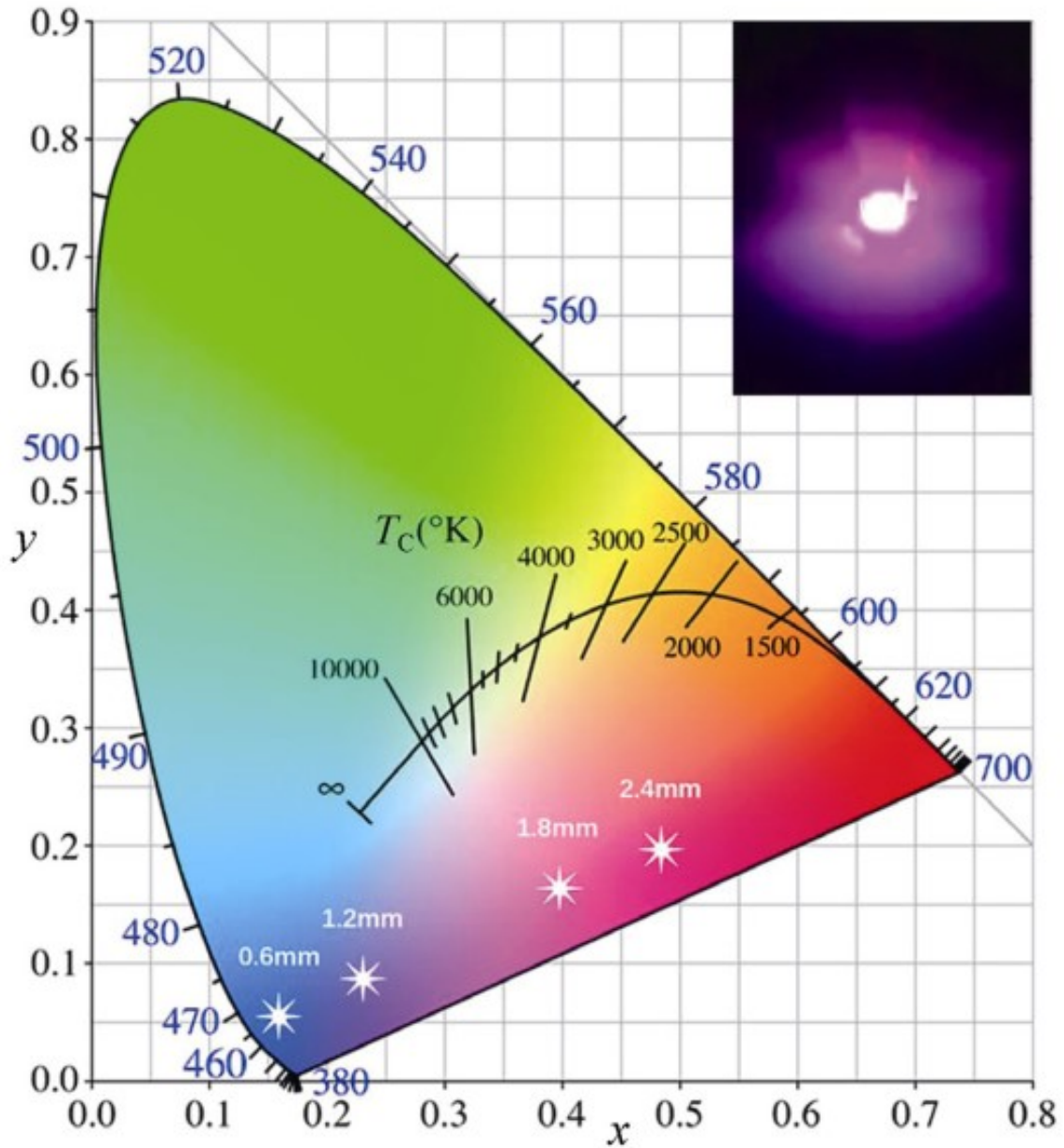


Рисунок 1.5 – Діаграма кольоровості СІЕ синього світлодіодного чіпа, упакованого з  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ : 0,1%  $\text{Mn}^{4+}$  кераміка різної товщини; праворуч приведена фотографія випромінювання пурпурного світла [9].

## 1.2 Методи вирощування титанатів магнію

Титанати магнію зазвичай синтезуються при відносно високих температурах  $1400^{\circ}\text{C}$  шляхом твердофазних реакцій між  $\text{MgO}$  і  $\text{TiO}_2$ . Наприклад, червоні люмінофори,  $\text{Mn}^{4+}$  леговані  $\text{TiO}_{2-x}\text{MgO}$  ( $x = 1, 1.001, 1.002, 1.01, 1.1, 1.2, 1.6, 2$ ), синтезувались за допомогою високотемпературної твердотільної реакції наступним чином: в якості сировини використовують оксиди або карбонати  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{MnCO}_3$  (чистота яких 99,99%). Окремі партії по 10 г зважують відповідно до розробленої стехіометрії і змішують до однорідності з тією ж масою чистого етилового спирту, що і диспергатора. Після подрібнення кульок отриману однорідну масу потрібно помістити у чашку Петрі і сушити у духовці. Потім висушені суміші поміщають до тигелю з кришкою і нагрівають в печі при  $1250^{\circ}\text{C}$  протягом 6 год на повітрі. Після охолодження до кімнатної температури підготовлені люмінофори подрібнюють і перемолюють для наступних вимірювань [10].

Реагенти люмінофору червоного світіння є вирішальними компонентами у твердотільному освітленні (SSL) для імітації природного сонячного світла.  $\text{Mn}$ -легований  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  - люмінофор червоного світіння, що немістить фтору, має перспективи; однак для підвищення його яскравості необхідний сенсobilізатор. Науковцями було виконано обчислення, засновані на теорії функціоналу щільності (DFT), щоб систематично дослідити електронну смугу зв'язку між люмінесцентним центром,  $\text{Mn}$  та кількома можливими сенсibilізаторами,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Sn}$  і  $\text{Ta}$ . Згодом  $\text{Nb}$  був визначений як оптимальний сенсibilізатор. Добре кристалізується 0,1 ат. %  $\text{Mn}$  і 0,0-0,7 ат. % ( $\text{Nb}$ -codoped)  $\text{Nb}$ -співлегований  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  синтезований при  $1450^{\circ}\text{C}$ . Рентгенівська спектроскопія на основі синхротронного опромінення (XAS) експериментально підтвердила запропоновану атомістичну структуру, вказуючи на те, що легувальні домішки  $\text{Nb}^{5+}$  заміщують  $\text{Ti}^{4+}$  на ділянці 16d,

що призводить до утворення вакансій Ti та паразитичної фази  $\text{MgTiO}_3$ . Досягнуто ефективної сенсibilізації, що призвело до підвищення на 243% інтенсивності фотолюмінесценції. 0,1 ат. % Mn і 0,5 ат. % Nb-співлегований  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  отримані як ультраяскаві люмінофори червоного світіння, що не містять рідкоземельних компонентів та фтору.

### 1.3 Попередні дослідження домішки марганцю в титанатах магнію методом ЕПР

У попередніх роботах з дослідження методом ЕПР титанатів магнію, легованих марганцем, було повідомлено про спостереження спектрів від  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) та  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ).

Так, у роботі [11] були визначені параметри спінового Гамільтоніана для іонів  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{4+}$  у кристалах  $\text{MgTiO}_3$  у Q-діапазоні частот за  $T = 295$  К. Для іонів  $\text{Mn}^{2+}$  було отримано:  $g_{\perp} = 2.0054(2)$ ,  $g_{\parallel} = 2.0034(2)$ ,  $A_{\perp} = -80.6(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\parallel} = -79.5(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $B_2^0 = 55.2(2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $B_4^0 = -0.08(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $B_4^3 = 1.1(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , а для  $\text{Mn}^{4+}$ :  $g_{\perp} = 1.949(1)$ ,  $g_{\parallel} = 1.976(1)$ ,  $A_{\perp} < 85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\parallel} < 85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $B_2^0 = -1744(10) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

У кристалах  $\text{MgTiO}_3$  у [12] було повідомлено про спостереження  $\text{Mn}^{2+}$  з наступними параметрами спінового Гамільтоніана:  $g_{\perp} = 1.9999(5)$ ,  $g_{\parallel} = 1.9997(5)$ ,  $A_{\perp} = -79.3(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\parallel} = -79.9(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $D = -164(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $(a-F) = 10.2(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

У [13] у керамічних зразках  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  повідомлялось про секстет ліній, що спостерігався від 150 мТ до 200 мТ у X-діапазоні частот, який було віднесено

до  $\text{Mn}^{4+}$ . Причому інтенсивність секстету ліній від  $\text{Mn}^{4+}$  зростала із збільшенням вмісту  $\text{Mn}^{4+}$  у  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ .

Нещодавно у [14] при дослідженні керамічних зразків  $\text{MgTiO}_3$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  за кімнатної температури було повідомлено про спостереження  $\text{Mn}^{2+}$  з наступними параметрами:  $D = 165 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A = 79 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для  $\text{MgTiO}_3$  та  $D = 60 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A = 74 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ .

З проведеного аналізу літературних даних випливає, що у літературі існує розбіжність щодо параметрів спінового Гамільтоніана для  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$ , спектри ЕПР у керамічних зразках титанату магнію не було детально досліджено, а також не було вивчено їх температурну поведінку.



## Висновки до 1-го розділу

1. Під час аналізу літературних джерел було зазначено, що реагенти люмінофору червоного світіння є вирішальними компонентами у твердотільному освітленні (SSL) для імітації природного сонячного світла.
2. Встановлено, що іони  $Mn^{4+}$ , останнім часом викликають значний інтерес, в якості ефективного активатора в матеріалах червоного люмінофора.
3. Серед оксидів, в якості матриці-господаря для  $Mn^{4+}$ , привертають увагу титанати магнію. Зокрема  $Mg_2TiO_4$  вважається особливо примітною матрицею-господарем для  $Mn^{4+}$  через її чудову стабільність.
4. Зазначено, що спектри ЕПР у керамічних зразках титанату магнію не було детально досліджено, а також не було вивчено їх температурну поведінку.

## РОЗДІЛ 2 ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС

### 2.1 Ефект Зеємана, явище ЕПР

Електронний парамагнітний резонанс (далі – ЕПР) вперше експериментально спостерігався в 1944 році Євгеном Костянтиновичем Завойським. Створенню метода ЕПР передували відкриття спіну електрона, ефект Зеємана, а також тривала робота з пошуку можливості використання полів радіочастотного діапазону для дослідження речовин [15].

В основі метода ЕПР лежить резонансне поглинання електромагнітного випромінювання системою неспарених електронів при її переході між двома дискретними енергетичними рівнями. Дискретні рівні енергії утворюються за рахунок ефекту Зеємана, який описує взаємодію магнітного моменту електрона  $\mu$  із зовнішнім магнітним полем з індукцією  $B$  [16]:

$$E = |\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}| = -\mu \cdot B \cdot \cos \beta \quad (2.1)$$

де  $E$  – енергія взаємодії,  $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$  – скалярний добуток векторів магнітного моменту електрона та індукції зовнішнього магнітного поля.

Електрон володіє власним моментом кількості руху (спіновим моментом  $S$ ) та власним магнітним моментом:

$$\mu_s = -g \cdot \gamma \cdot S \quad (2.2)$$

де  $g$  – фактор Ланде або фактор спектроскопічного розщеплення, який для вільного електрона складає 2.00232,  $\gamma$  – гіромагнітне співвідношення,  $\gamma = e / (2m_e)$ , в якому  $e$  – заряд електрона,  $m_e$  – маса електрона. Вектори  $\mu_s$  та  $S$  напрямлені протилежно один одному, на що вказує знак мінус у рівнянні (2.2). Величину магнітного моменту електрона  $\mu_s$  зазвичай виражають в магнетонах Бора  $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e} = 9,27400899 \cdot 10^{-24} \text{Дж}\cdot\text{Т}^{-1}$ , де  $\hbar$  – постійна Планка.

Чисельне значення спінового моменту кількості руху для електрона або довжина вектору  $S$  знаходиться через спінове квантове число  $s$  [16]:

$$|S| = [s(s + 1)]^{1/2} \cdot \hbar \quad (2.3)$$

Значення проекції  $S$  на заданий напрям  $z$  квантовані і задаються магнітним квантовим числом  $m_s$ .

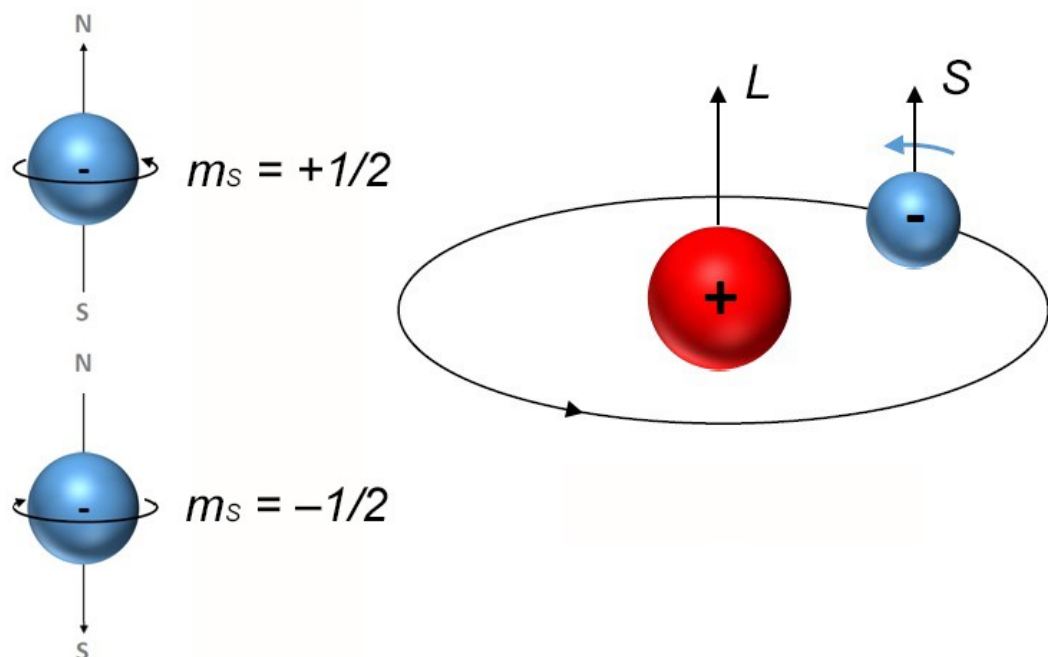


Рисунок 2.1 – Різні типи руху електронів в атомі з позначенням спінового квантового числа (ліворуч) та орбітального і спінового моментів електрона(праворуч).

За відсутності зовнішнього магнітного поля будь-які орієнтації векторів спінового  $\mathbf{S}$  та магнітного  $\boldsymbol{\mu}_s$  моментів електрона у просторі рівноімовірні та мають однакову енергію  $E_0$ . При накладанні зовнішнього магнітного поля з індукцією  $\mathbf{B}$  вектор  $\mathbf{S}$  може мати лише дві орієнтації (квантові обмеження) та, відповідно, дві проекції  $S_z$ , якщо поле напрямлене по осі  $z$ , з  $m_s$  рівним  $+1/2$  та  $-1/2$ . Відповідно, дозволені дві орієнтації  $\boldsymbol{\mu}_s$  та дві проекції  $\mu_z$ . Енергію взаємодії магнітного моменту електрона із зовнішнім магнітним полем згідно (2.1) та (2.2) можна записати таким чином [16]:

$$E = -m_s \cdot g \cdot \mu_B \cdot B \quad (2.4)$$

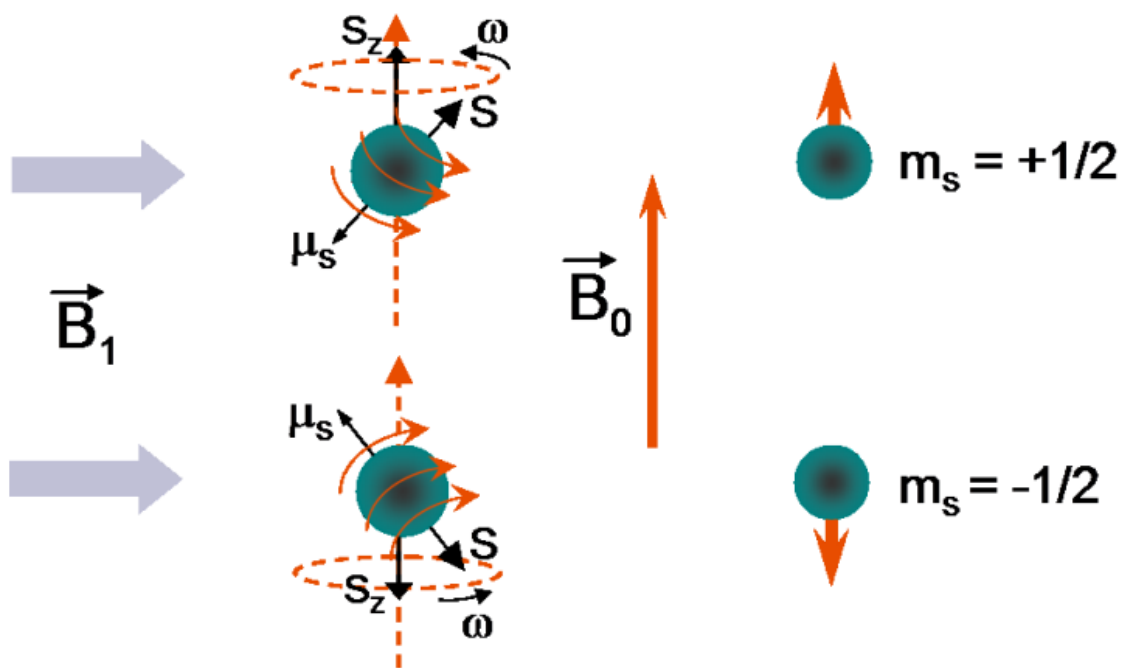


Рисунок 2.2 – Магнітна складова мікрохвильового випромінювання  $B_1$  поляризована перпендикулярно статичному полю  $B_0$  і, отже, перпендикулярна  $z$ -компоненті спінового кутового моменту  $S_z$ . Він сприяє перевороту спіна за рахунок поглинання енергії випромінювання в умовах резонансу [17].

За різної орієнтації магнітного моменту електрона: «за полем» ( $m_s = -1/2$ ) та «проти поля» ( $m_s = +1/2$ ), виникає два рівні енергії  $E_1$  і  $E_2$ . Відбувається розщеплення енергетичного рівня  $E_0$  на два: з меншою ( $E_1 = -1/2 \cdot g \cdot \mu_B \cdot B$ ) та більшою ( $E_2 = +1/2 \cdot g \cdot \mu_B \cdot B$ ) енергією.

Різницю в енергетичних рівнях  $E_2 - E_1$  виразимо таким чином:

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B \quad (2.5)$$

Отже, Зееманівське розщеплення залежить від величини магнітного моменту електрона і значення магнітної індукції зовнішнього магнітного поля  $B$  (Рисунок 2.2). Заселеністю першого енергетичного рівня називається кількість частинок  $N_1$ , що володіють енергією  $E_1$ . Відповідно  $N_2$  – заселеність енергетичного рівня  $E_2$ . Згідно розподілу Больцмана відношення заселеності енергетичних рівнів  $E_1$  та  $E_2$  за даної температури можна знайти за формулою[16]:

$$N_1/N_2 \approx \exp[(E_2 - E_1)/kT] = \exp(\Delta E / kT) \quad (2.6)$$

Заселеність нижнього енергетичного рівня  $N_1$  більша, ніж верхнього  $N_2$  згідно принципу мінімізації вільної енергії стійкого стану. «Надлишкова» заселеність нижнього енергетичного рівня є причиною появи сигналу ЕПР [16]. За резонансного поглинання енергії кванта НВЧ відбувається спіновий перехід із незбудженого стану до збудженого. При цьому магнітне квантове число змінюється на одиницю  $\Delta m_s = 1$ , тому умова резонансу для переходу між спіновими рівнями буде мати вигляд:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B \quad (2.7)$$

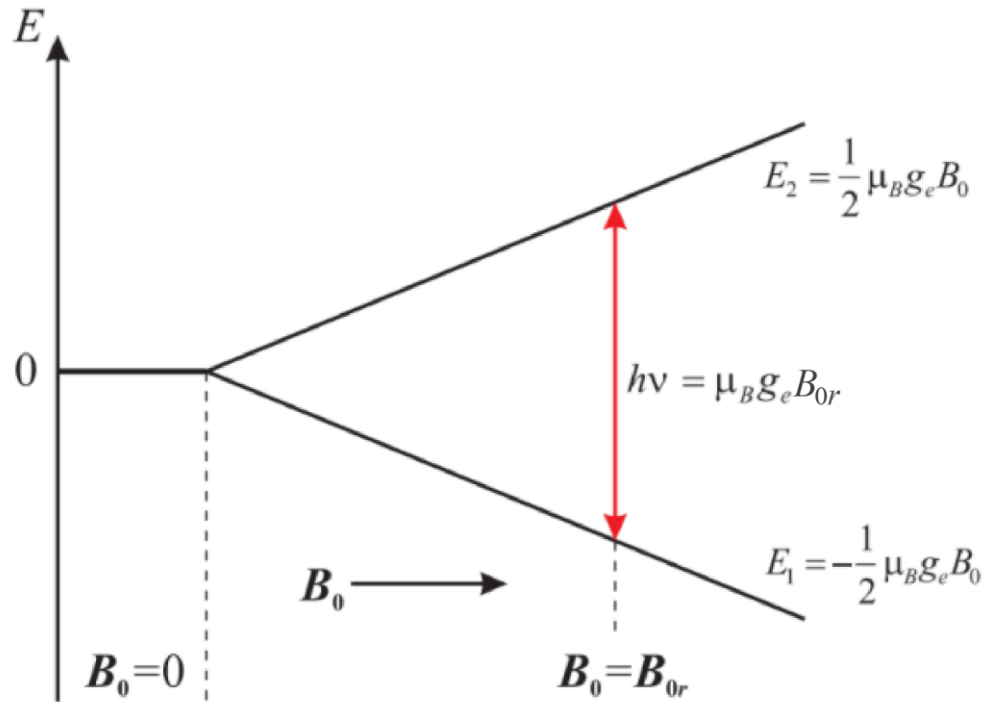


Рисунок 2.3 – Розщеплення енергетичних рівнів електрона зі спіном  $S = 1/2$  в зовнішньому магнітному полі  $B$  [18].

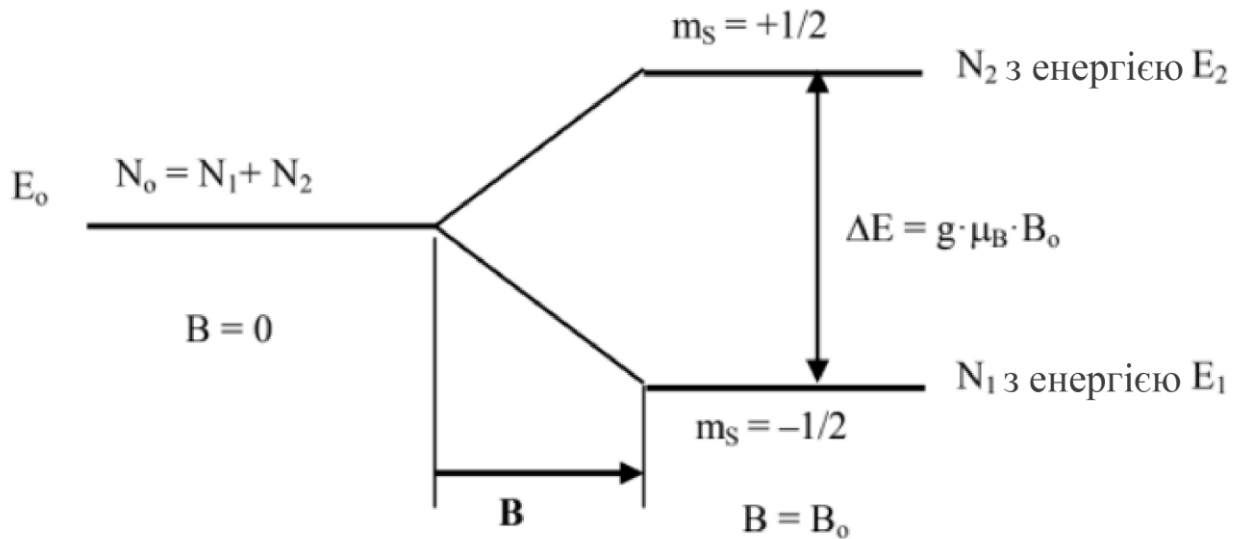


Рисунок 2.4 – Розщеплення енергетичного рівня  $E_0$  у зовнішньому магнітному полі з магнітною індукцією  $B_0$  та заселеністю рівнів  $N_1, N_2$  [16].

Спостерігати резонансне поглинання можливо двома шляхами: змінюючи частоту випромінення  $\nu$  за постійного зовнішнього поля ( $B_0 = \text{const}$ ), або змінювати індукцію зовнішнього поля  $B$  за постійної частоти електромагнітного випромінення ( $\nu_0 = \text{const}$ ). Оскільки другий спосіб технічно простіший у реалізації, використовують саме його.

Таким чином, спектр ЕПР – це залежність інтенсивності електромагнітного випромінювання, що поглинається зразком, від магнітної індукції зовнішнього магнітного поля  $B$ .

Основні параметри спектрів ЕПР – інтенсивність, форма і ширина резонансної лінії,  $g$ -фактор, константи тонкої і надтонкої взаємодії. Резонансне значення поля  $B_0$  за фіксованої частоти  $\nu_0$  дозволяє розрахувати значення  $g$ -фактора зі співвідношення:

$$g = \frac{h \cdot \nu_0}{\mu_B \cdot B_0} \quad (2.8)$$

Якщо неспарений електрон знаходиться на молекулярній орбіталі або парамагнітна частинка містить кілька неспарених електронів, то розрахувати  $g$ -фактор складно. Однак його можна як і раніше визначити експериментально. Причому експериментальне значення  $g$ -фактора буде характеризувати «якість» парамагнітної частинки. За величиною і знаком  $g$ -фактора (в ізотропних системах) або компонентів  $g$ -тензора (в анізотропних середовищах) судять про заряд і розподіл електронної щільності парамагнітної частинки.

Експериментальні дані показують, що  $g$ -фактор може приймати значення від 1.9 до 4.0. Отже, відхилення  $g$ -фактора від чисто спінового значення може бути як у бік збільшення, так і в бік зменшення його в залежності від будови молекули (парамагнітної частинки). Таким чином, використовуючи величину  $g$ -фактора, можна до певної міри здійснювати

якісний аналіз парамагнітних частинок або передбачити деякі їх властивості [16].

## 2.2 Спіновий Гамільтоніан

Для того щоб в квантово-механічному наближенні записати повну енергію іону з урахуванням взаємодії з кристалічним оточенням, необхідно зробити декілька припущень. Внаслідок того, що маса ядра значно більша маси електрона можна не розглядати рух ядер, а сфокусуватися лише на русі електрона (наближення Борна-Оппенгеймера). Крім того, можна обмежитися квантово-механічним описом тільки валентних електронів, припустивши, що вони розташовані у середньому полі, яке створюється ядром іона та заповненою внутрішньою електронною оболонкою. Взаємодію парамагнітного іона з кристалічною решіткою можна розрахувати, якщо ввести, так званий, потенціал кристалічного поля.

Повний Гамільтоніан  $\hat{H}$  парамагнітного іону з одним ядром та заповненою електронною оболонкою, який взаємодіє із зовнішнім магнітним полем, записується наступним чином [18]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \sum_i \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U(r_i) + V_c(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \hat{H}_{so} \\ + \hat{H}_{ss} + \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{NZ} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Перший доданок у формулі (2.9) представляє собою кінетичну енергію валентних електронів. Другий і третій доданки описують, відповідно,



кулонівську взаємодію між валентними електронами та ядром іона, а взаємодія електрона із заповненою електронною оболонкою записується в наближенні середнього поля. Четвертий доданок описує потенціал кристалічного поля, який представляє собою кулонівську взаємодію між валентними електронами та іонами кристалічної решітки. П'ятий доданок враховує кулонівське відштовхування між валентними електронами. Зазвичай цей доданок можна поділити на сферично-симетричну та не сферично-симетричну частини:

$$\hat{H}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \hat{H}_{e-e,SS} + \hat{H}_{e-e,NS} \quad (2.10)$$

Наступний доданок в (2.9) представляє собою спін-орбітальну взаємодію окремих валентних електронів

$$\hat{H}_{SO} = \sum \varepsilon(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i \quad (2.11)$$

де  $\hat{H}_{SS}$  описує спін-спінову взаємодію між магнітними моментами валентних електронів. Останні чотири доданки в (2.9) представляють собою електронну Зееманівську взаємодію, надтонку взаємодію (HFI), ядерну квадрупольну взаємодію (NQR) та ядерну Зееманівську взаємодію.

Електронна структура парамагнітного дефекту може бути визначена аналізом, для початку, найбільш значущих вкладів у Гамільтоніан (2.9). Перші три доданки у формулі (2.9) представляють собою, так зване, наближення середнього поля. У межах цього наближення, багатеелектронну взаємодію можна розділити на суму одноелектронних взаємодій і власні стани Гамільтоніана стануть антисиметризованими добутками одноелектронних хвильових функцій, що мають назву Слетерівські детермінанти, які подалі можуть бути поєднані з використанням теореми Вігнера-Еккарта в декілька

вироджених станів. Якщо врахувати п'ятий доданок, симетрія Гамільтоніана зменшиться і він стане інваріантом лише у відношенні обертання повного кутового та спінового моментів валентних електронів. В цьому випадку більшість Слетерівських вироджень знімається і енергетичні рівні розщеплюються на множину конфігурацій, що відповідають  $L$  і  $S$ , повним орбітальним і спіновим кутовим моментам, відповідно. Можливі значення  $L$  і  $S$  обмежені правилами взаємодії кутових моментів та принципом Паулі. В такому випадку типове розщеплення рівнів енергії між основним та першим збудженим рівнем порядку  $10^{15}$  Гц.

Спін-орбітальна взаємодія  $\hat{H}_{SO}$  ще більше зменшує симетрію та поєднує  $L$  і  $S$  в повний момент  $J = L + S$ . Енергетичне розщеплення між спін-орбітальними рівнями має порядок  $10^{13}$  Гц.

Спін-спінова взаємодія  $\hat{H}_{SS}$  приблизно на два порядки менша, ніж спін-орбітальна взаємодія і не призводить до подальшого розщеплення тонкої структури рівнів.

Члени Гамільтоніана  $\hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{HF} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{NZ}$ , які залишилися у формулі (2.9) набагато менші за величиною, ніж ті, що розглядалися вище і призводять до подальшого розщеплення основного стану [19].

Точний розв'язок рівняння Шредінгера для дефекту в кристалічній решітці занадто складний для аналізу спектрів ЕПР навіть з урахуванням наближень, описаних вище. ЕПР спектр спостерігається, коли осцилююче НВЧ магнітне поле викликає переходи між двома розділеними атомними або молекулярними рівнями. Навіть в разі ЕПР експериментів на дуже високих частотах, енергетичне розщеплення між вимірюваними станами не перевищує 500 ГГц, що за величиною відповідає взаємодії у другому рядку формули (2.9) і не перевищує збуджених станів, що відповідають сильним взаємодіям з першого рядка. ЕПР обмежується вивченням станів, одержуваних з розщеплення виродженого основного стану. У цьому наближенні, для аналізу спектрів ЕПР зручно використовувати спрощений Гамільтоніан системи,

також званий спіновим Гамільтоніаном (SH). Спіновий Гамільтоніан містить тільки спінові взаємодії (електронні та ядерні), а також набір коефіцієнтів, званих параметрами спінового Гамільтоніана. Дані параметри містять важливу інформацію про силу та напрямок певних взаємодій, що беруть участь в розщепленні основного енергетичного стану і, таким чином, що містять хімічну і геометричну інформацію про структуру дефекту. У загальному випадку, спіновий Гамільтоніан містить кілька внесків і виглядає наступним чином: [19]

$$\hat{H} = \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{HFI} \quad (2.12)$$

Електронна Зеєманівська взаємодія (EZ) визначає зв'язок магнітного дипольного моменту електронного спіну із зовнішнім магнітним полем. Ця взаємодія є ізотропною для спіну вільного електрону та характеризується константою Зеєманівського розщеплення  $g_e$  [20].

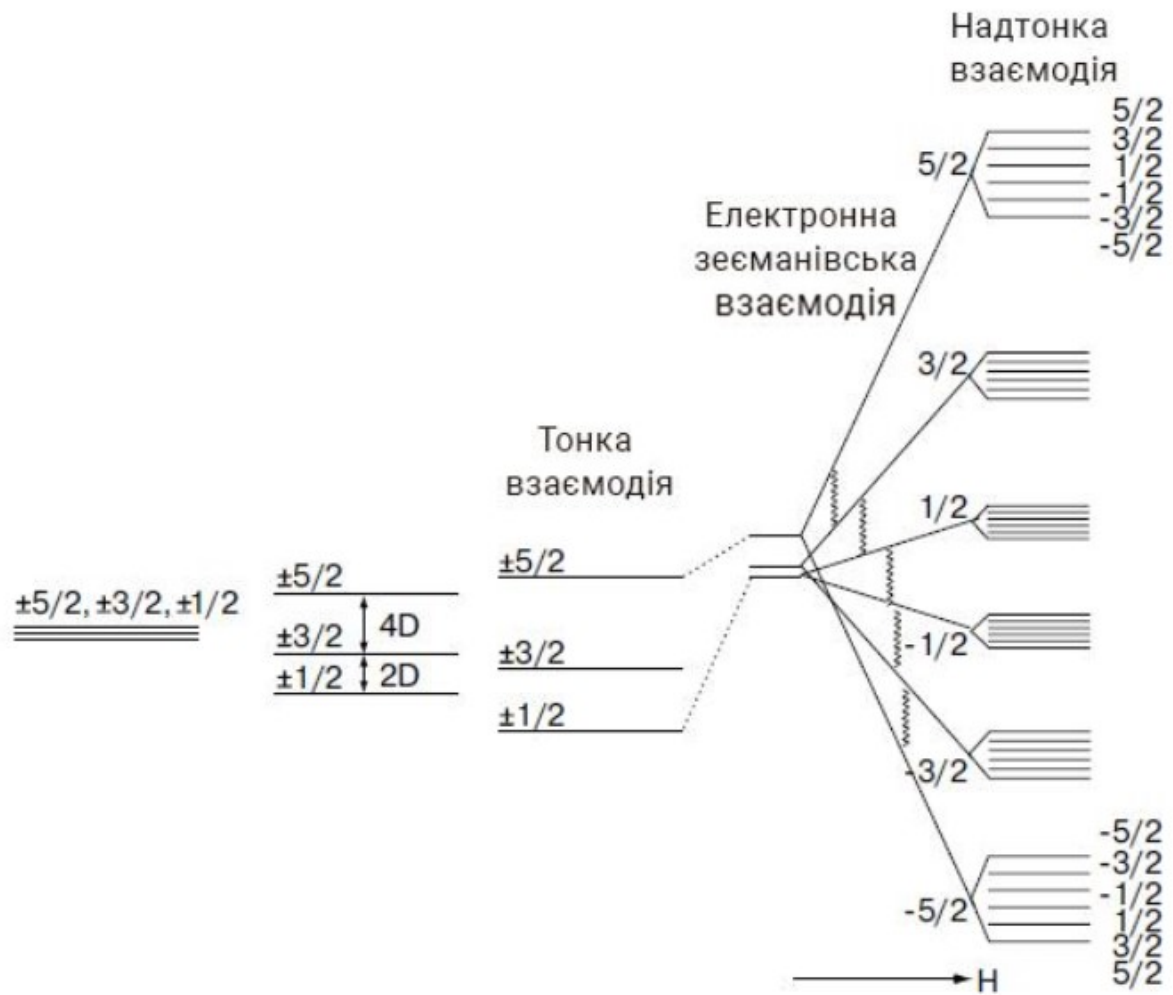


Рисунок 2.5 – Схема енергетичних рівнів для парамагнітного іону  $Mn^{4+}$  ( $I=5/2, S=5/2$ ) [21].

У квантовій механіці вектор намагніченості  $\mu$  квантується і для вільного атому (іону)

$$\mu = -\mu_B (\hat{L} + g\hat{S}), \quad (2.13)$$

де  $L$  – орбітальний момент,  $S$  – повний спін атому (іону).

Енергія магнітного диполя в магнітному полі  $B_0$  описується Гамільтоніаном:

$$\hat{H} = \mu_B \cdot B_0 \cdot (\hat{L} + g\hat{S}) \quad (2.14)$$

Вираз (2.10) називається Гамільтоніаном електронної Зеєманівської взаємодії. В наближенні першого порядку теорії збурень і приймаючи до уваги теорему Вінгер-Еккарта, гарним квантовим числом є повний кутовий момент  $\hat{J}$  (сума орбітального моменту  $\hat{L}$  та спінового моменту  $\hat{S}$ ) іона, який може бути представлений у вигляді:  $\hat{L} + g\hat{S} = g_J\hat{J}$ , і, якщо покласти, що вісь  $z$  співпадає з напрямом магнітного поля ( $z_{\parallel}B_0$ ), то Гамільтоніан  $EZ$  взаємодії можна записати у вигляді [18]:

$$\hat{H}_{EZ} = \mu_B g_J (B_0 \cdot \hat{J}) = \mu_B g_J B_0 \hat{J}_z \quad (2.15)$$

де  $g_J$  – фактор Ланде, або фактор спектроскопічного розщеплення:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.16)$$

Рівень  $J$ , таким чином, розщеплюється магнітним полем на  $2J+1$  еквідистантних підрівня із відповідними значеннями  $J_z$ .

Щоб більш детально зрозуміти ефект електронної Зеєманівської взаємодії, розглянемо простий випадок одноелектронної системи зі спіном  $S = 1/2$  в зовнішньому магнітному полі і без урахування орбітального моменту. Цей випадок відповідає реальному вільному електрону і добре описує базові принципи ЕПР. За відсутності магнітного поля, система знаходиться у виродженому стані з хвильовими функціями  $|M_s = +1/2\rangle \equiv | +1/2\rangle$  і  $|M_s = -1/2\rangle \equiv | -1/2\rangle$ . Положення рівнів енергії такої системи описуються наступним чином [18]:

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \langle \pm 1/2 | \hat{H}_{EZ} | \pm 1/2 \rangle = \mu_B g_e B_0 \langle \pm 1/2 | \hat{S}_z | \pm 1/2 \rangle \\ &= \pm \frac{1}{2} \mu_B g_e B_0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Розщеплення між Зееманівськими рівнями лінійно збільшується зі збільшенням магнітного поля, як було показано раніше на Рисунку (2.1). Все вищевикладене справедливо для припущення, що спінові взаємодії малі в порівнянні з орбітальними взаємодіями. Значне спрощення Зееманівського розщеплення у вільному парамагнітному іоні пов'язано з тим фактом, що магнітне поле  $B_0$  однорідне і його вплив не чутливий до детальних особливостей хвильової функції електрона. Однак, якщо парамагнітний іон розташований в кристалічній решітці, це спрощення більше не справедливе. Наприклад, в оточенні кристалічного поля звичайний  $g_e$  стає тензором другого рангу ( $\bar{g}$ ) та спектроскопічне розщеплення енергетичних рівнів в зовнішньому магнітному полі стає анізотропним. Ефективний спіновий Гамільтоніан такої системи може бути записаний таким чином:

$$\hat{H}_{EZ} = \mu_B g_J (B_0 \cdot \hat{J}) = \mu_B g_J B_0 \hat{J}_z \quad (2.18)$$

де  $g$  представляє собою матрицю  $3 \times 3$ , що зазвичай називається  $\bar{g}$ -тензором. Наприклад, для комплексів перехідних металів ( $d^n$ ), що володіють низьким спіном, орбітальний момент подавлений, в результаті чого власні значення  $\bar{g}$ -тензора:  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  близькі до  $g_e$ . Відхилення їх від  $g_e$  пов'язані зі впливом збуджених станів на основний стан через спин-орбітальну взаємодію. Власні значення напрямку тензора  $\bar{g}$  відображають властивості локальної симетрії парамагнітного дефекту та дають важливу інформацію про його положення та оточення.

У парамагнітних дефектів зі спіном  $S = 1/2$  внаслідок теореми Крамерса відсутнє розщеплення енергетичних рівнів за відсутності магнітного поля. Однак, при  $S > 1/2$  можлива наявність додаткових взаємодій призводить до розщеплення в нульовому полі (ZFS). Природа цих взаємодій пов'язана з дією електричного кристалічного поля на спінову систему через спин-орбітальну і магнітну дипольну взаємодії між неспареними електронами

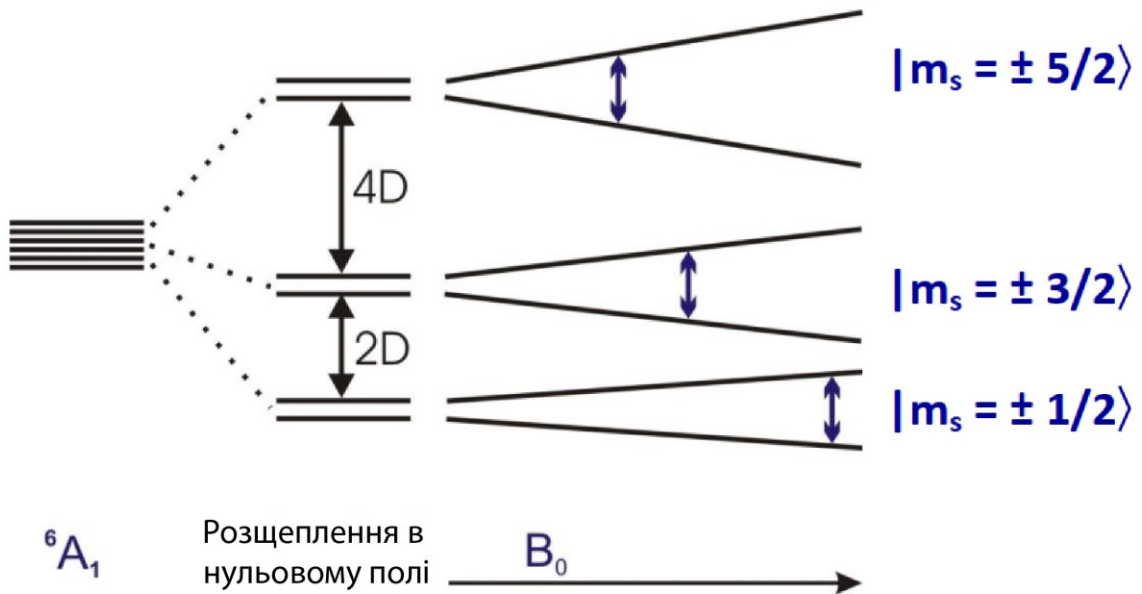


Рисунок 2.6 – Ефекти розщеплення при нульовому полі в системах  $S = 5/2$  з параметром розщеплення при нульовому полі ( $D$ ), який є великим у порівнянні з частотою мікрохвиль [22].

Таким чином, ZFS залежить від симетрії дефекту, від його спіна і від величини цих взаємодій.

Якщо  $1/2 < S < 2$ , то Гамільтоніан ZFS можна подати у вигляді:

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S} \bar{\bar{D}} \hat{S} \quad (2.19)$$

де  $\bar{\bar{D}}$  – тензор ZFS. Зазвичай слід тензора  $\bar{\bar{D}}$  приймається рівним нулю, так як він лише зсуває загальну енергію мультиплету основного стану, і цей зсув не може бути визначений за допомогою ЕПР. Якщо головні напрямки тензора  $\bar{\bar{D}}$  співпадають з осями  $x$ ,  $y$ ,  $z$  системи координат, спіновий Гамільтоніан становиться діагональним:

$$\hat{H}_{ZFS} = D_x \hat{S}_x^2 + D_y \hat{S}_y^2 + D_z \hat{S}_z^2 \quad (2.20)$$

Так як його слід може бути рівним нулю, маємо всього два незалежних параметри, за допомогою яких можна повністю описати систему [18]:

$$\hat{H}_{ZFS} = D \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E [\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2] \quad (2.21)$$

де  $D$  – параметр аксіальної системи, а  $E$  – параметр асиметрії або параметр ромбічної деформації тонкої структури ZFS.

Для парамагнітних центрів з повним спіном  $S > 3/2$ , крім розщеплення другого порядку в нульовому полі можливе спостереження початкового розщеплення вищих порядків. На додаток до внесків  $D$  і  $E$ , можуть використовуватися параметри  $a$  і  $F$ , що описують початкове розщеплення четвертого порядку [18]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{4th} = & \frac{1}{6} a \left\{ \hat{S}_x^4 + \hat{S}_y^4 + \hat{S}_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right\} \\ & + \frac{1}{180} F \left\{ 35\hat{S}_z^4 - 30S(S+1)\hat{S}_z^2 + 25\hat{S}_z^2 - 6S(S+1) \right. \\ & \left. + 3S^2(S+1)^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Аналогічно, для  $S > 5/2$ , внески з  $\hat{S}_i^6$  ( $i = x, y, z$ ) мають бути включені у спіновий Гамільтоніан. У більшості випадків використовується так званий формалізм сферичних тензорних операторів. Перевагами цього підходу є їх поширеність, особливо у випадках, коли парамагнітний центр знаходиться в низькосиметричному оточенні. Зазвичай в ЕПР використовуються розширенні оператори Стівенса (ESO)  $\hat{O}_k^q$  для  $k = 2, 4, 6$ . Тонка структура спінового Гамільтоніану в термінах ESO виглядає наступним чином [18]:

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k} B_k^q \hat{O}_k^q \quad (2.23)$$



Відповідні коефіцієнти  $B_k^q$ , які називаються параметрами тонкої структури, завжди дійсні. Існує наступне співвідношення між стандартними параметрами тонкої структури  $D, E, a, F$  і параметрами  $B_k^q$ :

$$\begin{aligned} D &= 3B_2^0 \\ E &= B_2^2 \\ a &= 24B_4^4 \\ F &= 180B_4^0 - 36B_4^4 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Для парамагнітних центрів з достатньо низькою симетрією, що знаходяться в кристалічній решітці, всі параметри  $B_k^q$  не дорівнюють нулю. Однак, завжди можна обрати таке перетворення системи координат, щоб усі  $B_k^q = 0$ , за винятком  $B_2^0$  та  $B_2^2$ . Якщо, до того ж,  $\bar{g}$  діагональний в цій системі координат, тоді дану систему координат називають власною системою координат парамагнітного центра.

Надтонка взаємодія (HF) – це магнітна взаємодія між магнітним моментом електронів дефекту і магнітним моментом ядер (Рисунок 2.7).

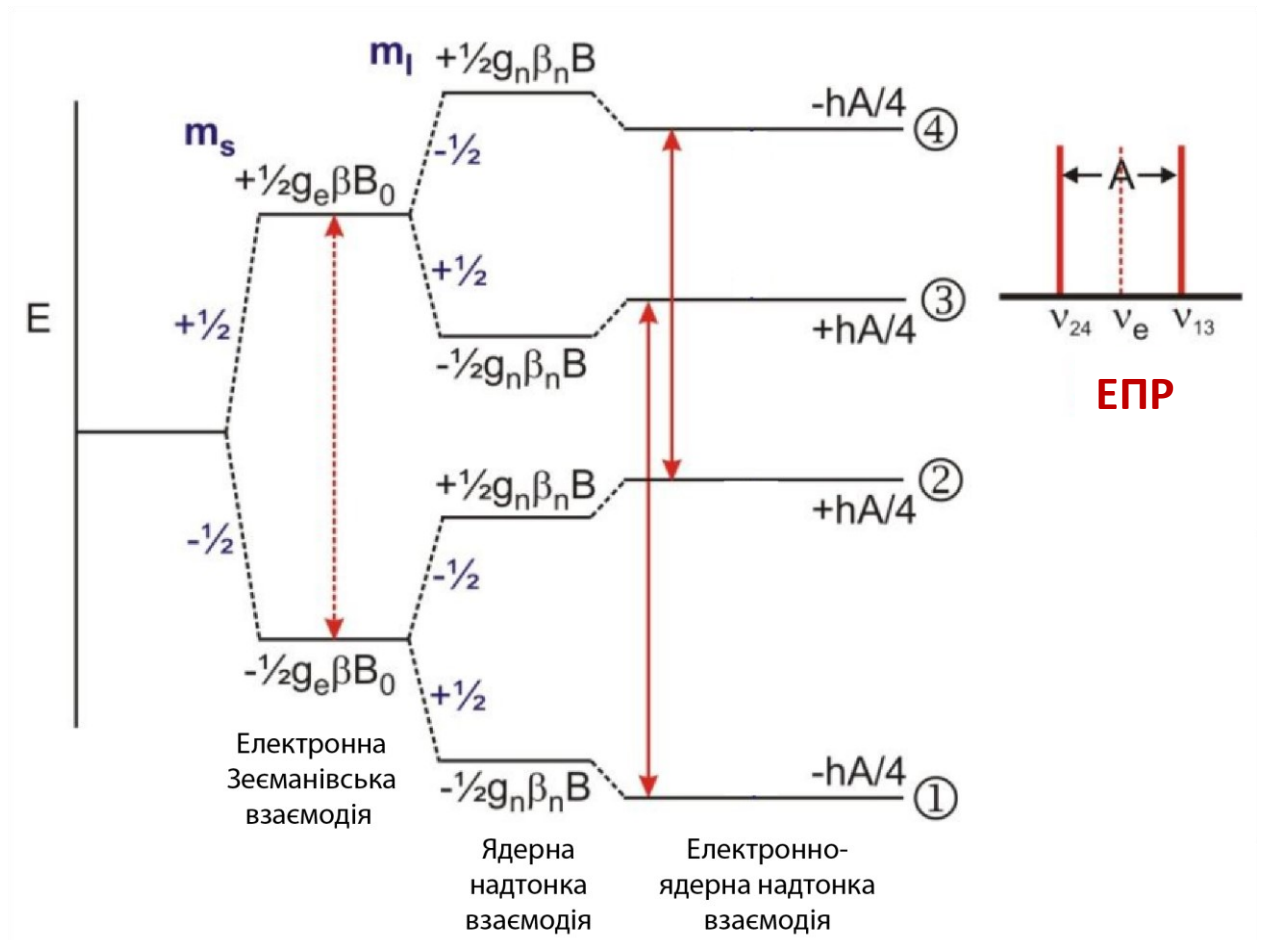


Рисунок 2.7 – Діаграма рівнів енергії для спінової системи  $S = 1/2, I = 1/2$ . Червоні лінії показують дозволені переходи ЕПР і спектр ЕПР [22].

Надтонка взаємодія може відповідати взаємодії з центральним ядром/ядрами дефекту (надтонка взаємодія HFI) або взаємодії з ядрами, що оточують парамагнітний дефект (супернадтонка взаємодія SHFI). Ця взаємодія характеризується HF тензором  $\bar{\bar{A}}$ , а спіновий Гамільтоніан цієї взаємодії може бути записаний наступним чином:

$$\hat{H}_{HFI} = \hat{S} \cdot \bar{\bar{A}} \cdot \hat{I} \quad (2.25)$$

для кожної взаємодії ядра.  $\hat{I}$  – оператор ядерного магнітного моменту, асиметричний тензор другого рангу  $\bar{\bar{A}}$  називається тензором надтонкої взаємодії. На відміну від тензора тонкої структури  $\bar{\bar{D}}$ , слід тензора надтонкої

взаємодії  $\bar{\bar{A}}$  у загальному випадку не рівний нулю і тензор може бути розкладений на дві частини:

$$\bar{\bar{A}} = A_{iso} \bar{\bar{1}} + \bar{\bar{A}}_{aniso} \quad (2.26)$$

Скалярна частина  $A_{iso}$  представляє собою фермі-контактну взаємодію. Вона відмінна від нуля, якщо хвильова функція спінової системи містить вклади s-електронів. У найпростішому наближенні вона пропорційна спіновій щільності електронної частини загальної хвильової функції на ядрі. Зокрема, коли хвильова функція неспареного електрона або дірки може бути представлена через одночастинну хвильову функцію, одиночну орбіталь або лінійну комбінацію орбіталей (наближення LCAO), то фермі-контактний внесок від ядра  $r_l$  представляється в наступному вигляді [18]:

$$A_{iso} = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_B g_N \mu_N |\phi(r_l)|^2 \quad (2.27)$$

і, таким чином, може бути легко обчислений.  $g_N$ ,  $\mu_N$  у формулі (2.27), відповідно – ядерний g-фактор і ядерний магнетон Бора.  $|\phi(r_l)|^2$  – щільність електронної хвильової функції на ядрі. Можна показати, що для дефектів з неспареним електроном, що знаходяться на орбіталі s-типу,  $A_{iso}$  не рівне нулю, тоді як для всіх інших орбіталей  $A_{iso} = 0$ .

Другий внесок в (2.26) являє собою анізотропну надтонку взаємодію пов'язану з електронами на відмінній від s орбіталі. Це просто магнітна диполь-дипольна взаємодія, що описується анізотропним тензором з елементами  $A_{ij}$  [18]:

$$A_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B g_N \mu_N \cdot \int \left[ \frac{3\xi_i \xi_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3} \right] |\phi(r)|^2 dV \quad (2.28)$$

Анізотропний надтонкий тензор  $A_{aniso}$  описує середнє значення  $(1 / r^3)$  хвильової функції дефекту, і, таким чином, відображає радіальну поведінку хвильової функції. Інтегрування ведеться по всьому простору  $V(\xi_i \xi_j = x, y, z)$ . Супернадтонка взаємодія відображає локальну симетрію хвильової функції в околі взаємодіючих ядер. Отже, визначення власних значень і власних напрямків тензора  $\bar{A}$  ядер найближчого оточення дає додаткову інформацію про симетрію оточення, що дозволяє більш точно визначити мікроструктуру парамагнітного дефекту [19].

### 2.3 Форма та ширина лінії сигналу ЕПР

За відсутності взаємодії атомів або молекул парамагнетика між собою і з термостатом, спінові підрівні мали б нульову ширину. Тоді після поглинання кванта енергії електромагнітного поля спіни залишався б у високоенергетичному стані нескінченний час (або до індукованої взаємодії з іншим фотоном резонансної частоти процесу випромінювання). Ця картина, очевидно, не враховує спонтанні переходи між підрівнями. Спонтанні переходи пов'язані з тим, що в реальних системах завжди є процеси релаксації, які прагнуть підтримувати термодинамічно рівноважну заселеність спінових підрівнів. Ці процеси забезпечують кінцевий час життя в збудженому стані, що означає розмиття цього рівня до смуги деякої кінцевої ширини (Рисунок 2.8).

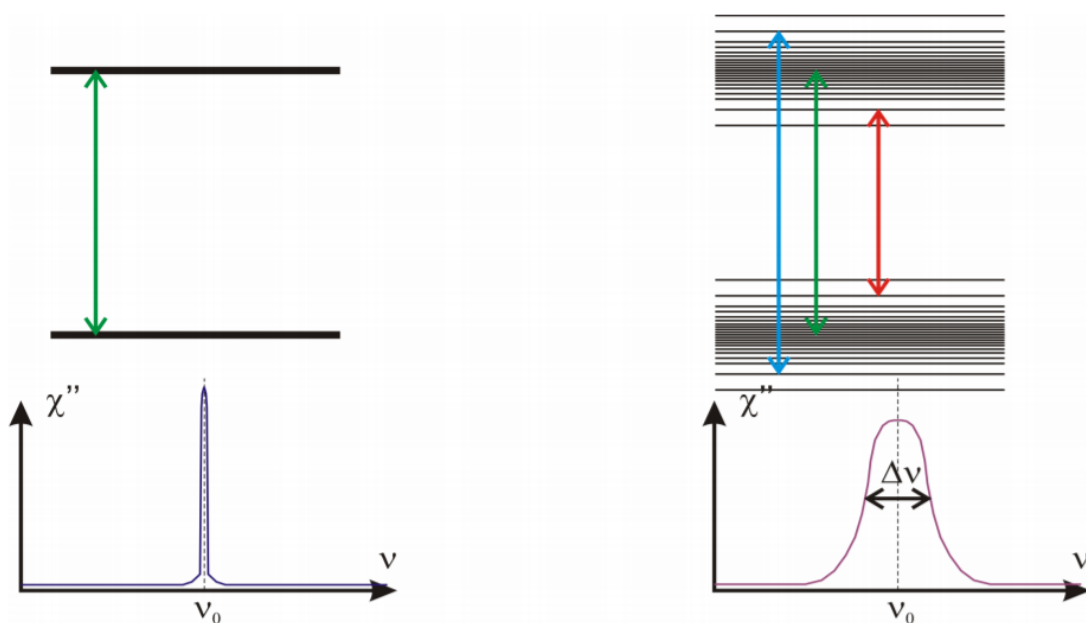


Рисунок 2.8 – Розмивання спінових підрівнів через процеси спин-спінової релаксації, можливі резонансні переходи і форма лінії поглинання[23].

Тоді резонансне поглинання можливе в деякому інтервалі частот поблизу резонансної (або, при вимірі на постійній частоті, в деякому інтервалі полів поблизу резонансного) і лінія магнітного резонансу, яка спостерігається, набуває кінцеву ширину. Цей висновок не залежить від подробиць того, як саме влаштовані процеси релаксації. З ширини лінії ЕПР можна отримати деяку інформацію про ці процеси, що є одним із застосувань методу ЕПР. Виділяють два види процесів релаксації: спин-граткову релаксацію, коли енергія збудженого спінового стану віддається в коливання решітки, і спин-спінову релаксацію, пов'язану зі взаємодією спінів один з одним (наприклад диполь-дипольним). Такий поділ пов'язаний з тим, що в безлічі випадків характерні часи встановлення теплової рівноваги в підсистемі взаємодіючих магнітних моментів виявляються набагато меншими, ніж час остаточної термолізації цих магнітних моментів з ґратами кристала, в якому вони знаходяться. Ці два види процесів релаксації можна розрізнити по їх температурній залежності: при температурах порядку дебаєвської і вище ймовірність спин-граткового процесу збільшується з температурою, а

ймовірність спін-спінової релаксації зазвичай залишається постійною. Крім процесів релаксації всередині зразка в ширину лінії ЕПР дає внесок і неоднорідність магнітного поля на розмірі зразка [23].

З точки зору якості спектра, краще мати справу з вузькими лініями, тому що в цьому випадку зростає роздільна здатність: можливість роздільного спостереження двох сусідніх піків.

Ширину лінії (піка) в певній мірі можна змінювати, змінюючи умови експерименту. Для збільшення часу спін-граткової релаксації вдаються до сильного охолодження розчину, особливо при вивченні солей перехідних металів і рідкоземельних елементів. Для збільшення часу спін-спінової релаксації вдаються до розведення зразків діаманітними речовинами, розчинниками.

Розглянемо більш докладно зв'язок часу життя електронних спінів в «збудженому» стані з шириною лінії спектра.

Час життя електрона в даному енергетичному стані впливає на ширину спектральної лінії ЕПР (природна ширина лінії). Відповідно до принципу невизначеності Гейзенберга:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar \quad (2.29)$$

де  $\Delta E$  – «розмитість» енергетичного рівня,  $\tau$  – час протягом якого електрон знаходиться на даному енергетичному рівні. Тут  $\Delta E$  позначає похибку величини  $E_2$  або інтервал, у межах якого знаходиться значення даного енергетичного рівня.

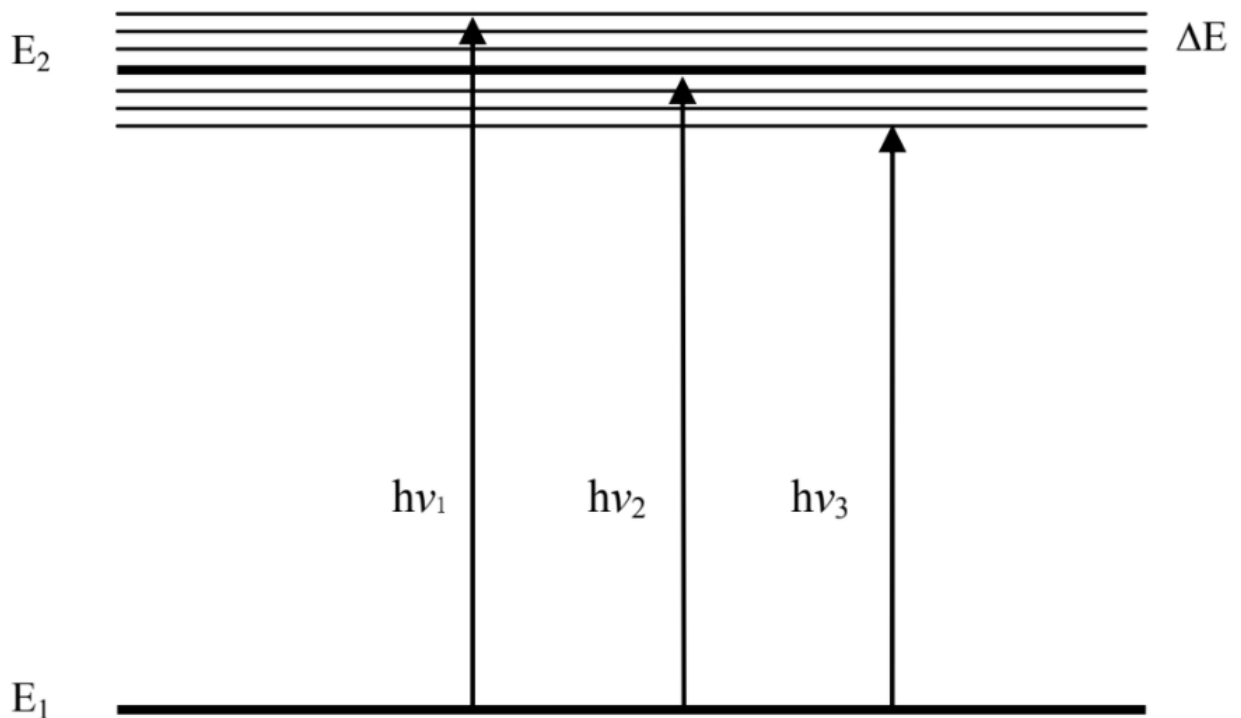


Рисунок 2.9 – Схема енергетичних рівнів мікросистеми і шляхів її збудження.

Рисунок 2.9 ілюструє енергію мікросистеми, що має основний (з фіксованим значенням енергії  $E_1$ ) і збуджений (з розмитим енергетичним рівнем  $E_2$ ) стани. При відсутності зовнішніх впливів, що призводять до порушення, система може перебувати в основному стані ( $E_1$ ) нескінченно довго ( $\tau \rightarrow \infty$ ). З рівняння (2.29) випливає, що енергія такого рівня строго визначена: ( $\Delta E \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow \infty$ ). Значення енергії збудженого рівня знаходиться в деякому інтервалі  $\Delta E$ .

Оскільки «хвости» на кривій сигналу ЕПР не дозволяють визначити ширину піка, то користуються поняттям півширини, тобто ширини на половині висоти  $\Delta B_{1/2}$  або  $\Delta \nu_{1/2}$ .

Для оцінки природної ширини лінії можна користуватися спрощеною рівністю:

$$\Delta E = \hbar / T \quad (2.30)$$

де  $T$  – загальний час релаксації, що прирівняний до часу життя збудженого стану  $T = \tau$ .

У нашому випадку обидва енергетичних стани парамагнітної частинки  $E_1$  і  $E_2$  мають невизначеність, тому і їх різниця лежить в деякому інтервалі енергій. Тоді умову резонансу (2.7) слід записати в наступному вигляді:

$$h \cdot (\nu \pm \Delta\nu) = g \cdot \mu_B \cdot B \quad (2.31)$$

або

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot (B \pm \Delta B) \quad (2.32)$$

Це і є одною з причин розширення піка (сигналу ЕПР) [16].

Хоча згідно з основним рівнянням резонансу поглинання відбувається тільки за рівності енергії падаючого кванта різниці енергій між рівнями неспарених електронів, спектр ЕПР є безперервним в деякому околі точки резонансу. Функція, що описує сигнал ЕПР називається функцією форми лінії. У розведених розчинах коли можна знехтувати взаємодією між парамагнітними частинками, крива поглинання описується функцією Лоренца [24]:

$$F_L(B) = F_{L0} \left( 1 + \frac{(B - B_0)^2}{\Delta B_{1/2}^2} \right)^{-1} \quad (2.33)$$

де  $F_{L0}$  – функція кривої поглинання в точці резонансу,  $B_0$  – значення поля в точці резонансу,  $\Delta B_{1/2}$  – ширина сигналу на половині висоти. Аналогічні позначення використовуються для кривої поглинання, що описується функцією Гаусса:



$$F_G(B) = F_{G_0} e^{-\frac{(-B_0)^2}{\Delta B_{1/2}^2}} \quad (2.34)$$

Функція Гаусса є обвідною спектра ЕПР якщо між парамагнітними частинками існує взаємодія. Враховувати форму лінії особливо важливо при визначенні площі під кривою поглинання. Як видно з вищенаведених формул у лоренцевої лінії більш повільне спадання і відповідно більш широкі крила, що може давати значну помилку при інтегруванні спектра.

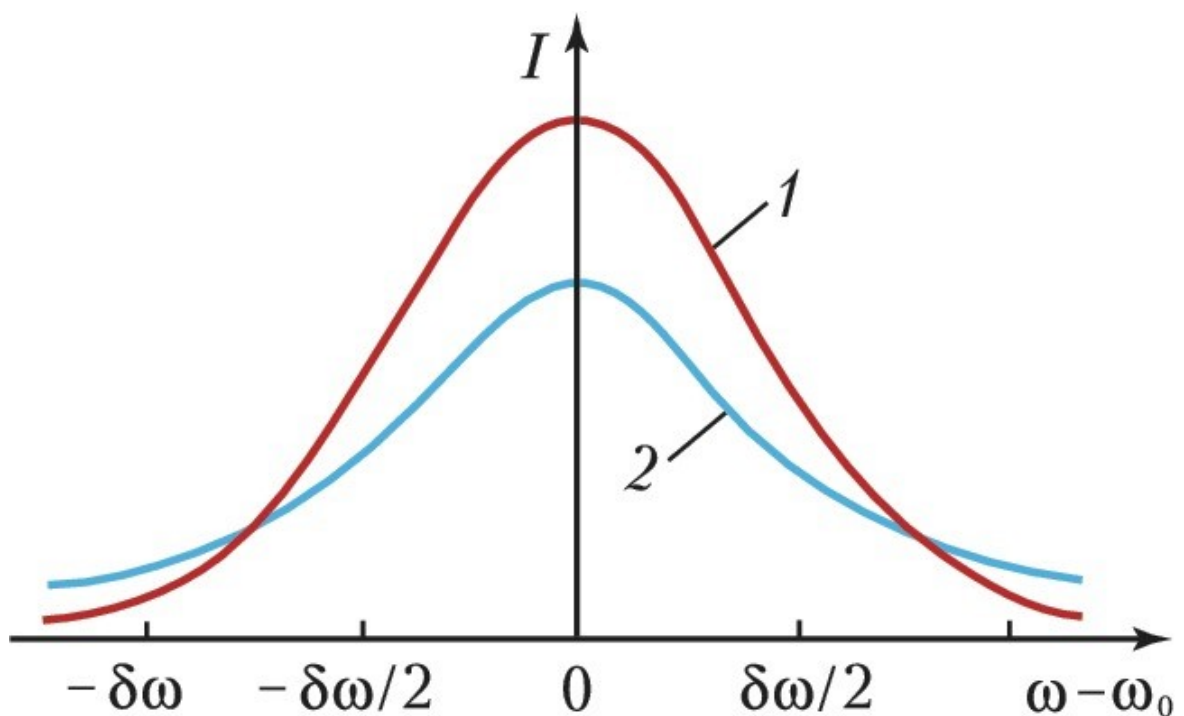


Рисунок 2.10 – Гаусова (1) та Лоренцева (2) форми спектральних ліній з однаковою шириною; частота  $\omega_0$  відповідає максимальній інтенсивності лінії [25].

## 2.4 Порошковий спектр ЕПР

Розглянемо спектр порошку іонів з аксіальною симетрією. Вважаємо, що порошинки знаходяться у будь-яких орієнтаціях. Визначимо кут  $\theta$  як кут між напрямком магнітного поля і виділеної віссю порошинки. Так як при зміні напрямку магнітного поля на протилежне спектр не зміниться, то приймемо, що значення  $\theta$  змінюється в діапазоні від 0 до  $\pi / 2$ .

Розрахунок положення ліній для кожної орієнтації порошинок можна зробити, користуючись спіновим Гамільтоніаном. Загальний спектр є сумою спектрів від кожної порошинки. При великій кількості порошинок підсумовування спектрів можна замінити інтегруванням по  $\theta$ , з урахуванням тілесного кута  $\sin(\theta)$  для кожного значення  $\theta$ . Якщо форма одиночної лінії задається формулою  $f(B - B_0)$ , то тоді загальний спектр буде визначатися як [26]:

$$F(B) = \int_0^{\pi} f(B - B_0(\theta)) \sin(\theta) d\theta \quad (2.35)$$

де положення лінії  $B_0$  в разі аксіальної Зеєманівської взаємодії можна записати як:

$$B_0^0 = \pm \sqrt{(g_{\parallel} \cos^2 \theta + g_{\perp} \sin^2 \theta)} \quad (2.36)$$

У разі наявності надтонкої взаємодії до значення  $B_0$  додається додатковий доданок, який визначається значенням  $M_I$ .

$$B_0^1 = \pm M_I \sqrt{(A_{\parallel} \cos^2 \theta + A_{\perp} \sin^2 \theta)} \quad (2.37)$$

Для випадку  $I = 1$ , резонанс буде спостерігатися у полях:

$$\begin{aligned} B_0 &= B_0^0, \\ B_0 &= B_0^0 - B_0^1, \\ B_0 &= B_0^0 + B_0^1. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Формулу для розрахунку спектра можна записати таким чином [26]:

$$\begin{aligned} F(B) &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(B - B_0(\theta) + B_1(\theta)) \sin(\theta) d\theta \\ &+ \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(B - B_0(\theta)) \sin(\theta) d\theta \\ &+ \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(B - B_0(\theta) - B_1(\theta)) \sin(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (2.39)$$

Форма лінії ЕПР для спінової системи  $S = 1/2$  у випадково орієнтованому полікристалічному зразку з аксіальною симетрією зображена на Рисунку 2.11 – (а). Кутові варіації прикладеного поля щодо осі симетрії парамагнітних центрів призводять до того, що інтенсивність ЕПР показує мінімум для  $B_{\parallel}$  і максимум для  $B_{\perp}$ . В лівому кутку зображено можливі форми ліній для порошкових зразків з одноосьовою симетрією. Відносне положення вкладу  $g_{\perp}$  (в положенні більш високого або низького поля) залежить від спин-орбітальної взаємодії і кристалічного поля. На Рисунку 2.11 – (б) зображено ромбічну

симетрію. Кутова залежність  $\theta$  від поля зображена для двох значень кута  $\phi$ . Він встановлює три основних компоненти ромбічного  $g$ -тензора в спектрі ЕПР [17].

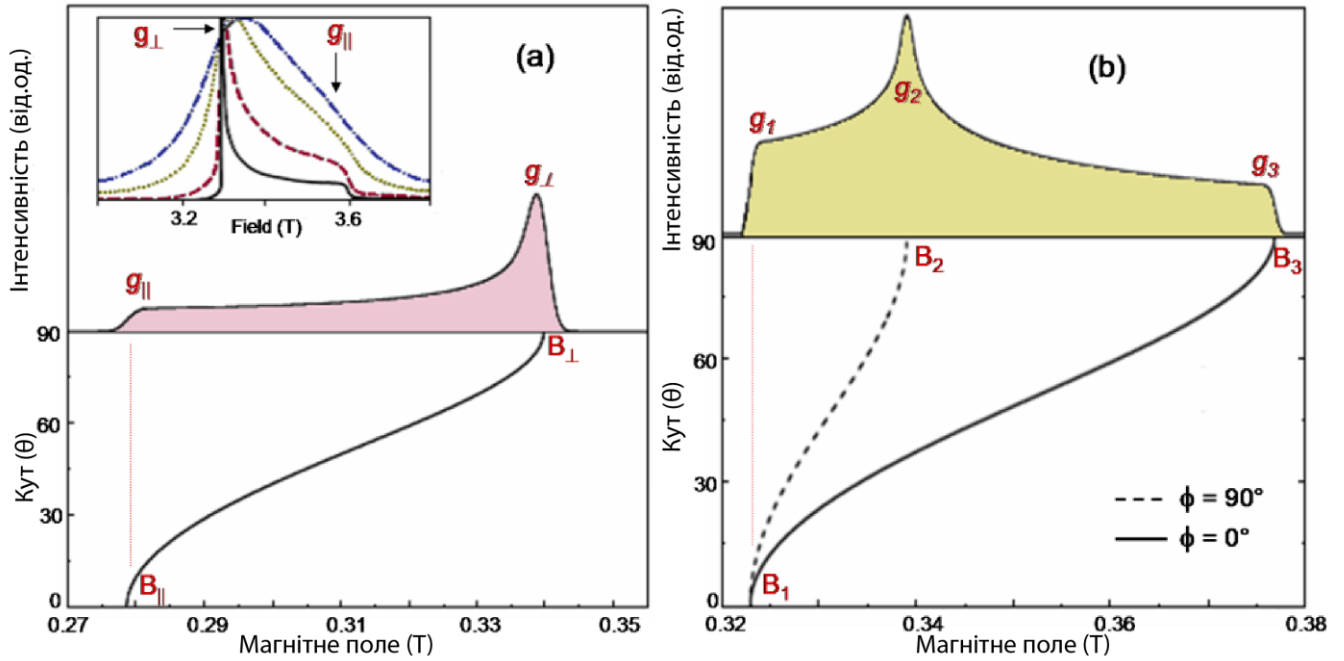


Рисунок 2.11 – ЕПР спектр порошку іонів з аксіальною (а) та ромбічною (б) симетрією [17].

## Висновки до 2-го розділу

1. Розглянуто теоретичні аспекти метода ЕПР, в тому числі ефект Зеемана. Зазначено, що спектр ЕПР відображає залежність інтенсивності електромагнітного випромінювання, яке поглинається зразком, від магнітної індукції зовнішнього магнітного поля.
2. Наведено доданки, що входять до спінового Гамільтоніану системи, зокрема електронну Зееманівську взаємодію, розщеплення в нульовому полі, надтонку взаємодію.
3. Визначено залежність параметрів ЕПР, таких як ширина та форма лінії спектру, від експериментальних умов.
4. Розглянуто методику опису порошкових спектрів ЕПР.

## РОЗДІЛ 3 ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ДОСЛІДЖУВАНІ ЗРАЗКИ

## 3.1 Техніка експерименту ЕПР

Спектри ЕПР вимірювались на сучасному спектрометрі ELEXSYS E580 фірми Bruker в центрі колективного користування науковим обладнанням «ЕПР спектроскопія» НАН України. Вимірювання ЕПР проводились за кімнатної температури у Х-діапазоні частот з використанням високодобротного резонатора ER 4122SHQE (максимальна добротність  $Q = 10000$ ) з TE 011 модою.

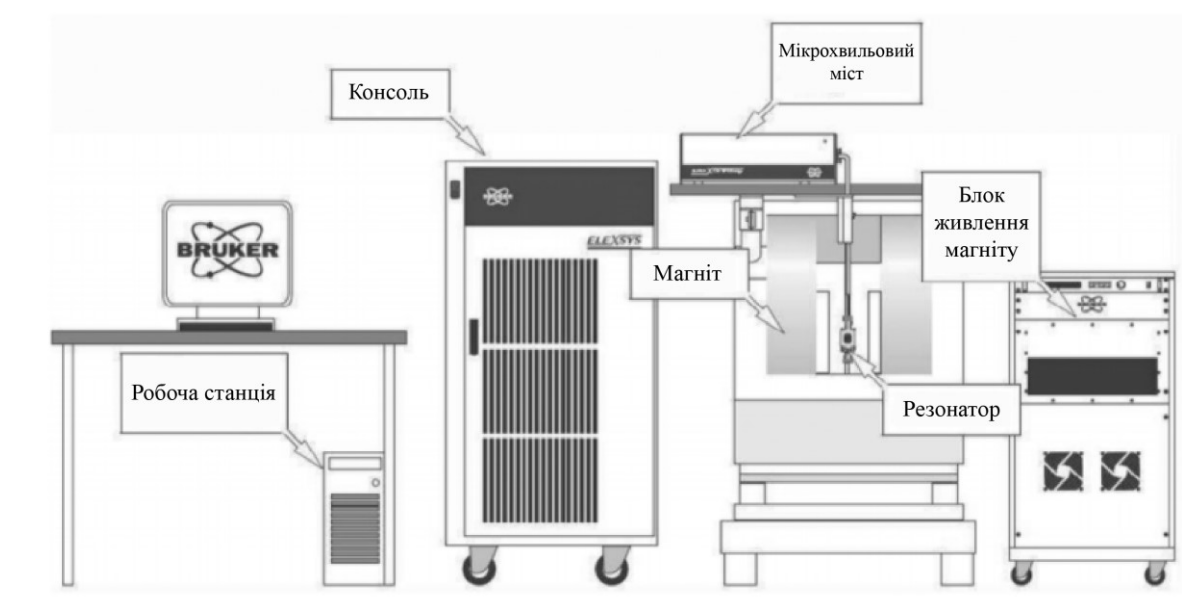


Рисунок 3.1 – Зовнішній вигляд спектрометру ELEXSYS E580.

Лабораторія радіоспектроскопії Інституту фізики АН ЧР (м. Прага, Чеська Республіка) надала для подальшої обробки і аналізу спектри ЕПР, що були отримані із застосуванням кріостату із гелієвою продувкою у інтервалі температур від 120 К до 5 К.

Як було показано вище, умова парамагнітного резонансу описується рівнянням (2.7). Для його спостереження можна застосувати два підходи - змінювати частоту електромагнітного випромінювання при постійному магнітному полі або змінювати індукцію поля при постійній частоті. Оскільки змінювати індукцію магнітного поля в широких межах на практиці значно легше, ніж частоту електромагнітного випромінювання, в спектрометрах ЕПР використовується другий метод, і спектром ЕПР є залежність поглинання електромагнітної енергії від величини магнітного поля. В цьому випадку спектрометр ЕПР можна представити у вигляді схеми (Рисунок 3.2)

Однак подібна схема заснована на реєстрації сигналу пропускання, в сучасних же приладах використовується інша схема реєстрації ЕПР, це пов'язано з тим, що сигнали ЕПР мають низьку інтенсивність. Блок-схема спектрометра «ELEXSYS E580» представлена на Рисунку 3.3.

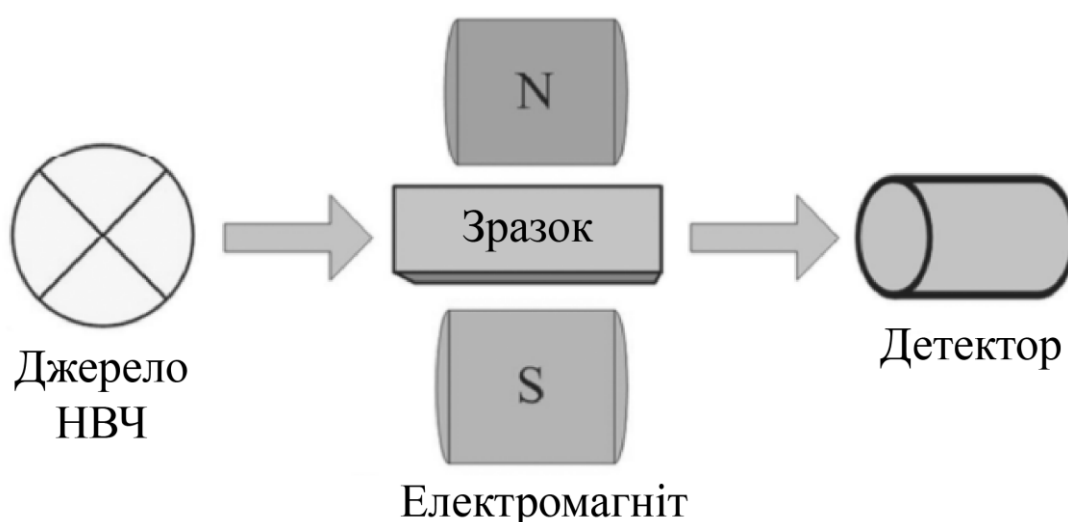


Рисунок 3.2 – Блок-схема спектрометра ЕПР.

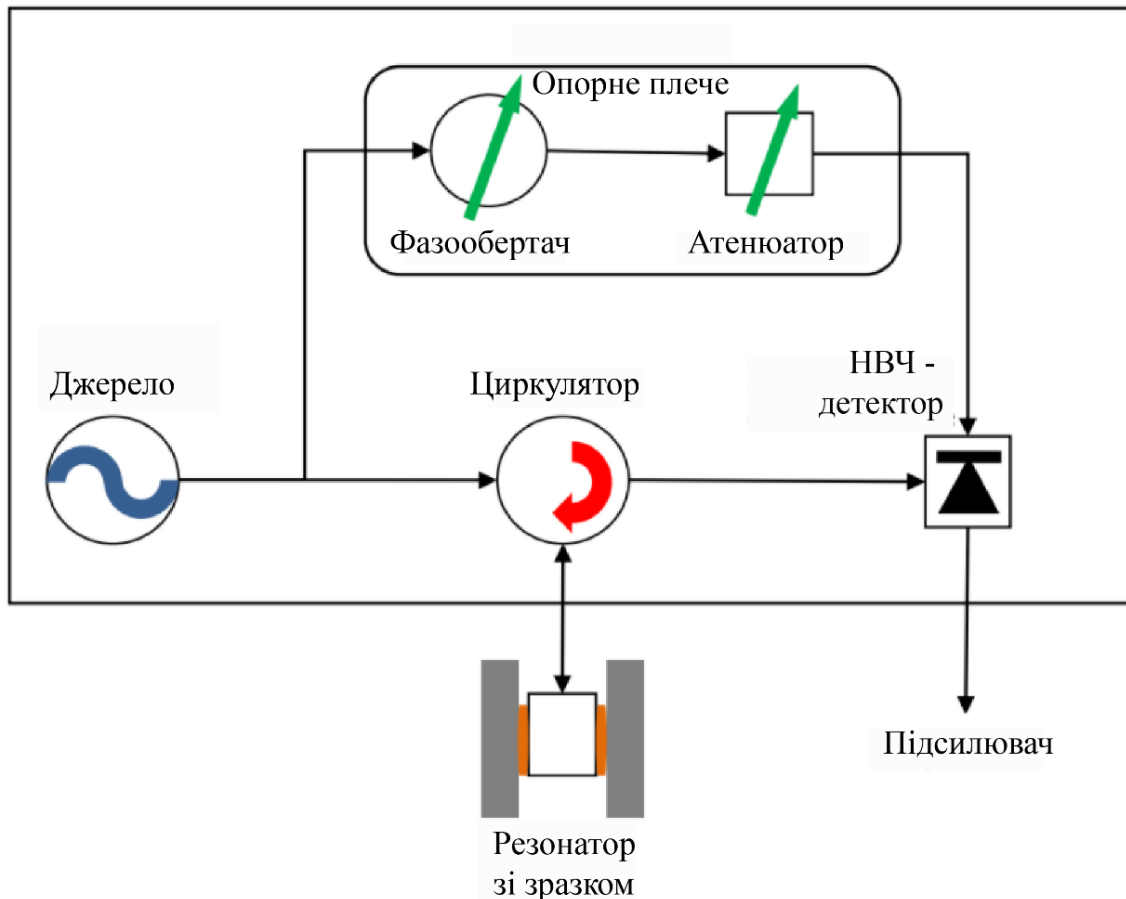


Рисунок 3.3 – Схема спектрометра ЕПР.

Електромагнітне випромінювання від джерела проходить через атенюатор, призначений для регулювання потужності НВЧ, потім через циркулятор (пристрій для спрямованої передачі енергії НВЧ випромінювання, спрямовує електромагнітні коливання у відповідні інтерфейси) і через хвилевід потрапляє до резонатора зі зразком. Відбите від резонатора випромінювання через циркулятор подається на детектор, сигнал з якого надходить на підсилювач зі змінним коефіцієнтом посилення і далі на реєструючий пристрій. Циркулятор необхідний для поділу потоків випромінювання від джерела і від резонатора. Таким чином, на детектор потрапляє тільки відбите випромінювання і не потрапляє випромінювання від джерела.

Підсилювач призначено для узгодження рівня сигналу з виходу детектора з рівнем вхідного сигналу реєструючого пристрою. Детектор



перетворює потужність НВЧ-випромінювання в електричний струм, при цьому залежність струму від потужності випромінювання досить складна. За досить низької потужності вона носить квадратичний характер, при більш високій потужності – лінійний. Подальше підвищення потужності призводить до виходу детектора з ладу [27].

Щоб детектор весь час працював в лінійній області, в схему введено ланцюг опорного сигналу. Випромінювання від джерела, проходячи через нього, послаблюється атенюатором до необхідної величини, проходить через фазообертач і підсумовується з відбитим від зразка сигналом. В результаті вимірювання спектрометр реєструє спектральні лінії ЕПР.

Спектрометр можна умовно розбити на ряд блоків, що виконують різні функції:

*Блок генератора НВЧ* здійснює генерацію електромагнітних коливань Х-діапазону і формує НВЧ імпульси. Блок НВЧ можна поділити на дві частини. Перша частина - основна і містить:

- 1) Блок генератора змінної частоти, який генерує НВЧ коливання потужністю понад 200 мВт.
- 2) Схему стабілізації потужності на рівні 200 мВт, яка може бути відключена кнопкою «leveler». Вона необхідна через зниження вихідної потужності НВЧ генераторів типу клістрона і діода Гана з часом.
- 3) Атенюатор 1, який регулює потужність, що подається на зразок.
- 4) Циркулятор - який пропускає НВЧ від атенюатора 1 до резонатора, а відбитий від резонатора сигнал подає на детектор.
- 5) Детектор, струм через який залежить від падаючої на нього НВЧ потужності [28].

Проблема полягає в тому, що кремнієвий НВЧ діод, який використовується в детекторі, ефективно «випрямляє» НВЧ коливання тільки при струмі через нього близько 200 мкА. Цей струм відповідає найбільш нелінійній ділянці його ВАХ. При повній відповідності резонатора з НВЧ трактом, відбита від нього потужність вкрай мала і не може створити

необхідний струм діода. Тому схема НВЧ блоку будується по мостовій схемі і до неї додано додаткове опорне плече «reference arm». Воно складається з двох блоків:

- 1) Блоку атенюатора 2, який задає необхідну потужність для відкриття діода.
- 2) Блок фазообертача, який змінює фазу в опорному плечі щодо основного сигналу.

Магніт створює необхідну напруженість магнітного поля для спостереження спектрів ЕПР.

Консоль містить електронні блоки управління спектрометром, а також блок живлення електронних схем.

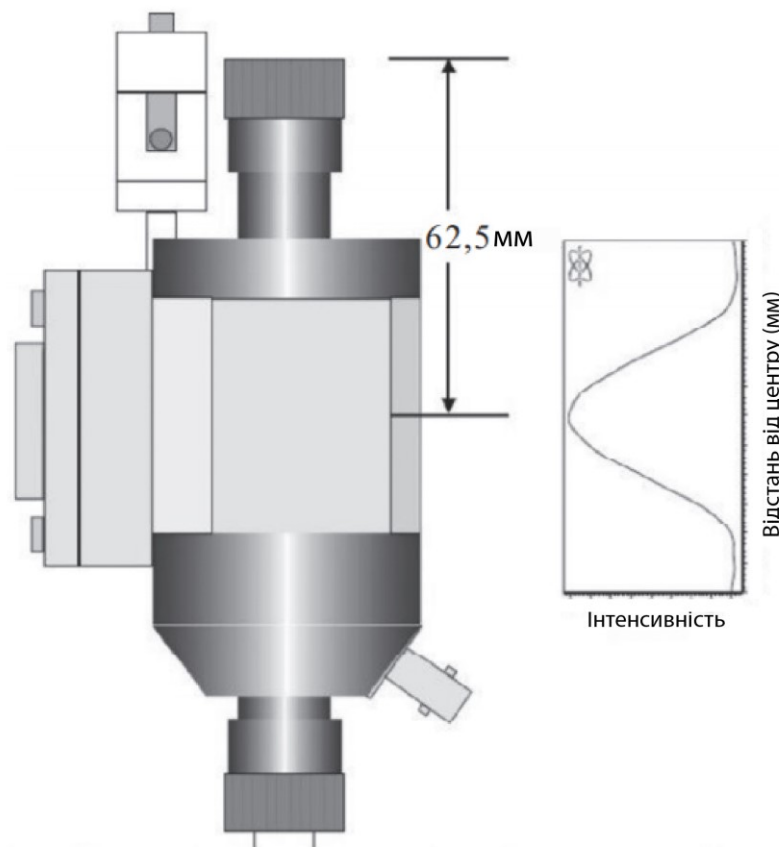


Рисунок 3.4 – Розподіл інтенсивності сигналу в резонаторі ER4122SHQE. Відстань від верхнього затискача до центра резонатора 62,5 мм, активна довжина 40 мм.

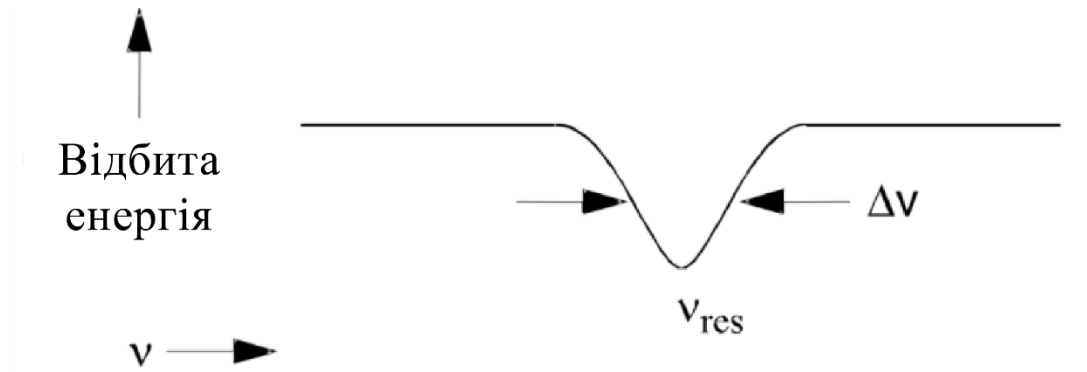


Рисунок 3.5 – Резонансна частота.

Резонатор необхідний для підвищення чутливості спектрометра. Він представляє собою циліндричну або прямокутну металеву посудину, яка з'єднана хвилеводом з мікрохвильовою частиною системи (рисунок 3.4). Резонатор здатен накопичувати енергію електромагнітних коливань, і таким чином посилювати слабкі сигнали. Важливими характеристиками резонатора є резонансна частота і добротність. Сигнал в резонаторі підсилюється пропорційно добротності, тому для спектрометрів, що працюють у неперервному режимі, використовують резонатори з високою добротністю. Резонансна частота відповідає максимуму накопиченої в резонаторі енергії (і, відповідно, мінімуму відбитої) (рисунок 3.5).

Добротність  $Q$  характеризує ефективність накопичення енергії резонатором і представляє собою відношення накопиченої енергії до розсіяної за один період електромагнітного коливання. Значення добротності можна знайти за допомогою рівняння:

$$Q = \nu_{res} / \Delta\nu \quad (3.1)$$

де  $\nu_{res}$  – резонансна частота,  $\Delta\nu$  – ширина піка на половині висоти. Чим більше значення добротності резонатора, тим вища чутливість спектрометра. Ампула зі зразком має бути розташована у резонаторі таким чином, щоб зразок знаходився в центральній частині резонатора.

Для досягнення оптимальної чутливості необхідне узгодження резонатора з іншими частинами мікрохвильового кола, при цьому відбувається максимальне перенесення енергії між хвилеводом і резонатором. Це досягається за допомогою спеціальної діафрагми (або «іріса») на вході в резонатор.

За допомогою гвинта іріса встановлюється оптимальний розмір діафрагми, для досягнення узгодження резонатора та інших елементів кола.

Реєстрація сигналу ЕПР відбувається наступним чином. При досягненні парамагнітного резонансу збільшуються втрати електромагнітного випромінювання в зразку, що, в свою чергу, призводить до зменшення добротності резонатора. Відповідно, порушується узгодження резонатора з іншими частинами НВЧ-системи, і збільшується рівень відбитого мікрохвильового випромінювання, яке і реєструється детектором.

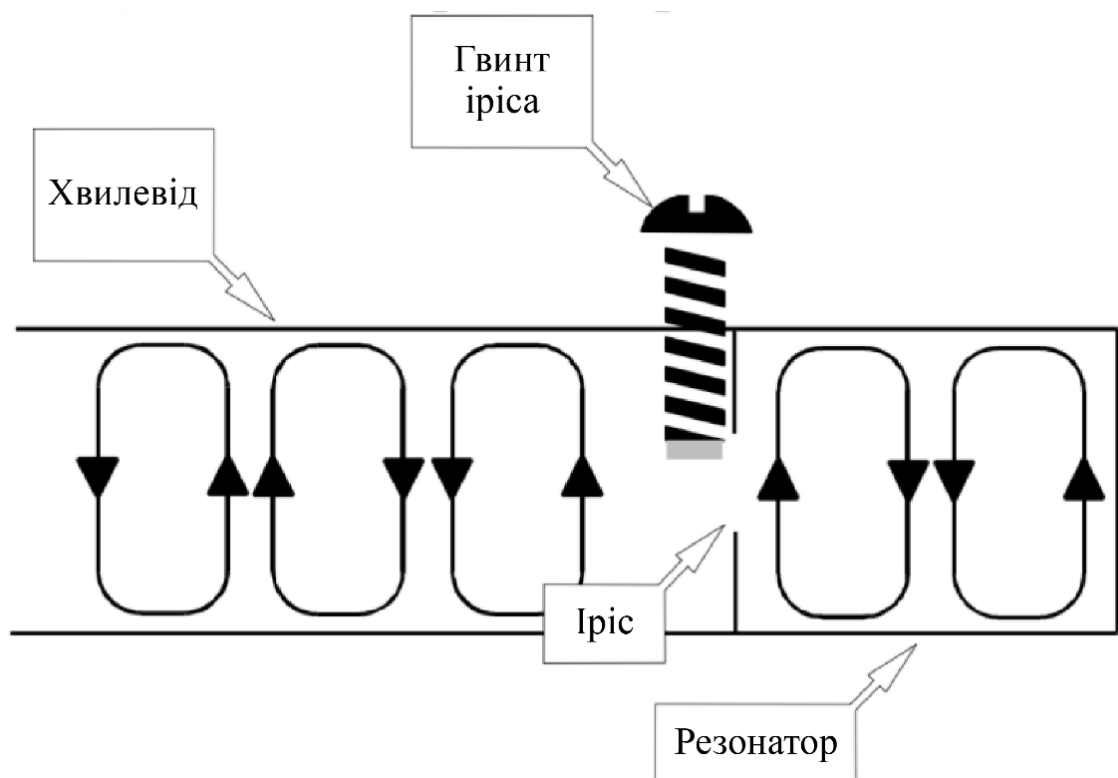


Рисунок 3.6 – Схема будови входу резонатора [27].

Таким чином, для досягнення максимальної чутливості при реєстрації спектра необхідно дотримання таких умов:

- частота електромагнітного випромінення повинна співпадати з резонансною частотою резонатора;
- оптимальне налаштування інтенсивності і фази опорного сигналу;
- оптимальне узгодження резонатора з іншими компонентами НВЧ-системи (оптимальне налаштування іріса) [27].

Ще один спосіб підвищення чутливості – метод фазочутливого детектування. Він використовується для фільтрації шуму і електронних перешкод. Основний принцип полягає в синусоїдальній модуляції магнітного поля (з частотою модуляції  $\omega_m$ , з амплітудою  $B_m$ ) ланцюгами з боків резонатора. Вихідна амплітуда модуляції  $A$  відповідає нахилу лінії поглинання в резонансному полі, тому лінія поглинання перетворюється в спектр 1-ї похідної (Рисунок 3.7). У сигнальному каналі будь-які сигнали, які не мають тієї ж частоти і фази, що і модуляція поля, відсікаються. В результаті чутливість ЕПР-спектроскопії збільшується на кілька порядків [29].

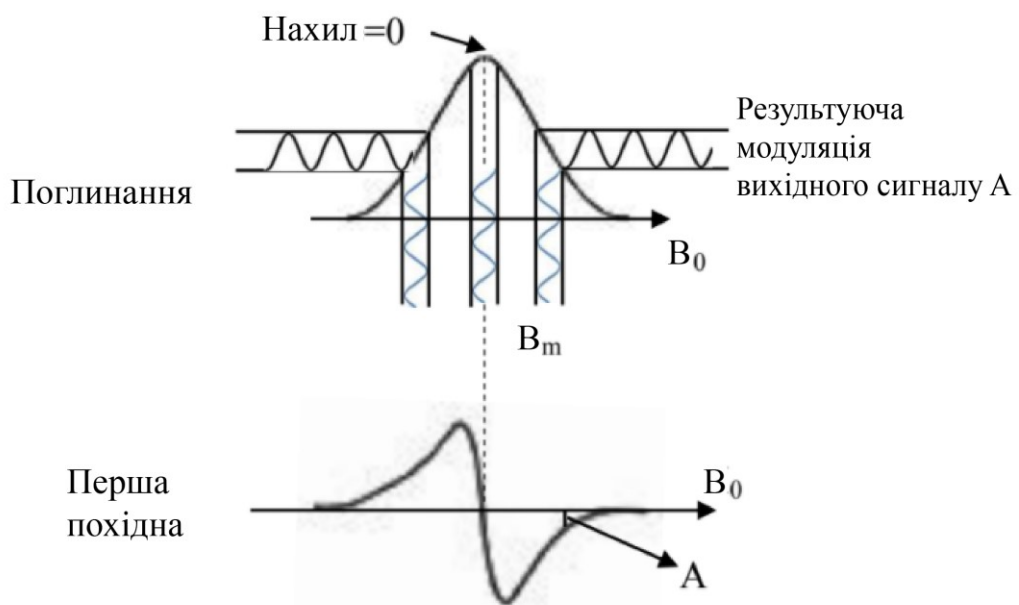


Рисунок 3.7 – Модуляція магнітного поля.

Розумний вибір амплітуди і частоти модуляції важливий для точного виявлення сигналу ЕПР, так як неправильна модуляція може спотворити спектри. Інтенсивність сигналу зростає зі збільшенням амплітуди модуляції. Проте, якщо амплітуда модуляції перевищує ширину лінії, спостерігається спотворення форми ліній в спектрі. Якщо значення амплітуди модуляції буде перевищувати відстань між лініями в спектрі, то ці лінії припинять розділятися. Таким чином, найбільш оптимальною є амплітуда модуляції, яка рівна або трохи менша за ширину лінії [27].

Все управління спектрометром здійснюється за допомогою персонального комп'ютера, який з'єднаний з системним блоком за допомогою витої пари мережі Ethernet. Управління здійснюється через програму Bruker XEPR.

При вимірюванні спектрів ЕПР були задані наступні експериментальні параметри: частота НВЧ – 9,7 ГГц, частота модуляції – 100 кГц, амплітуда модуляції – 0,1 мТ, потужність НВЧ – від 0,02 до 3,17 мВт, постійна часу – 20,48 мс, роздільна здатність – 4096 точок.

### 3.2 Досліджувані зразки

Керамічні зразки титанатів магнію було отримано шляхом змішування порошків  $\text{MgO}$  та  $\text{TiO}_2$  для  $\text{MgTiO}_3$  у молярному співвідношенні 2:1, що відповідало співвідношенню ваги 1:1 ( $\text{MgO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{MgTiO}_3$ ), а для  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  у молярному співвідношенні 1:1, що відповідало ваговому співвідношенню 1:2 ( $2\text{MgO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ) (Рисунок 3.8). Отриману суміш порошків було ретельно перемішано в керамічній ступці протягом 1 години. Далі для

отриманні кремоподібної однорідної пасти у суміш додавалась невелика кількість дистильованої  $\text{H}_2\text{O}$  (0.5 мл) та  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$  (0.5 мл). Для легування марганцем з концентрацією 0.1% до отриманих порошкових сумішей було додано відповідну кількість водного розчину  $\text{MnSO}_4$ . Далі зразки були відпалені за температури  $1200^\circ\text{C}$  (3 години) у кварцовій та муфельній печах. Потім відпалені гранули було охолоджено до кімнатної температури протягом 24 годин.

Попередні дослідження синтезованих керамічних зразків титантів магнію показали, що у спектрах ФЛ від  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$  спостерігаються піки від переходів  $\text{Mn}^{4+}$ , водночас піків від  $\text{Mn}^{2+}$  спостережено не було.

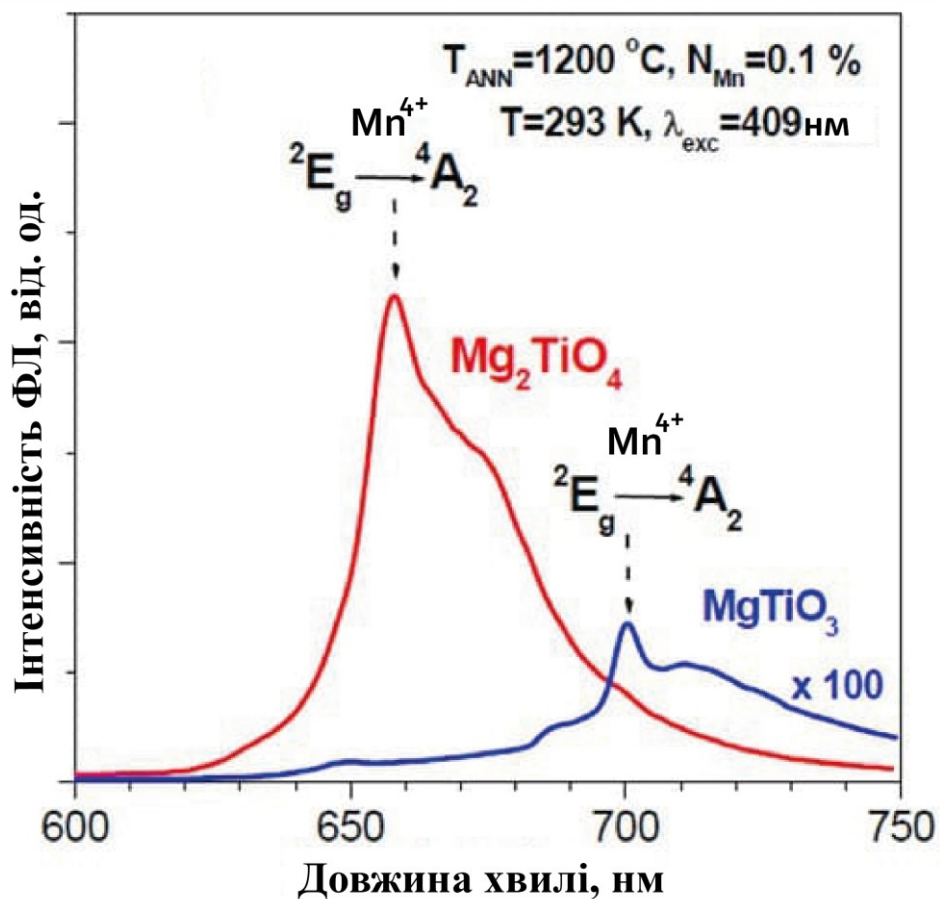


Рисунок 3.8 – Спектри ФЛ від  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ .

Було виявлено, що інтенсивність спостереженої ФЛ іонів  $\text{Mn}^{4+}$  у зразках  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$  є значно вищою за інтенсивність ФЛ від іонів  $\text{Mn}^{4+}$  у  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$ . Також було визначено, що концентрація іонів  $\text{Mn}^{4+}$  у зразках  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$  є значно меншою за концентрацію домішки Mn. Таким чином було зроблено висновок, що іони Mn у зразках  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$  можуть перебувають в інших зарядових станах, наприклад іонів  $\text{Mn}^{2+}$ .

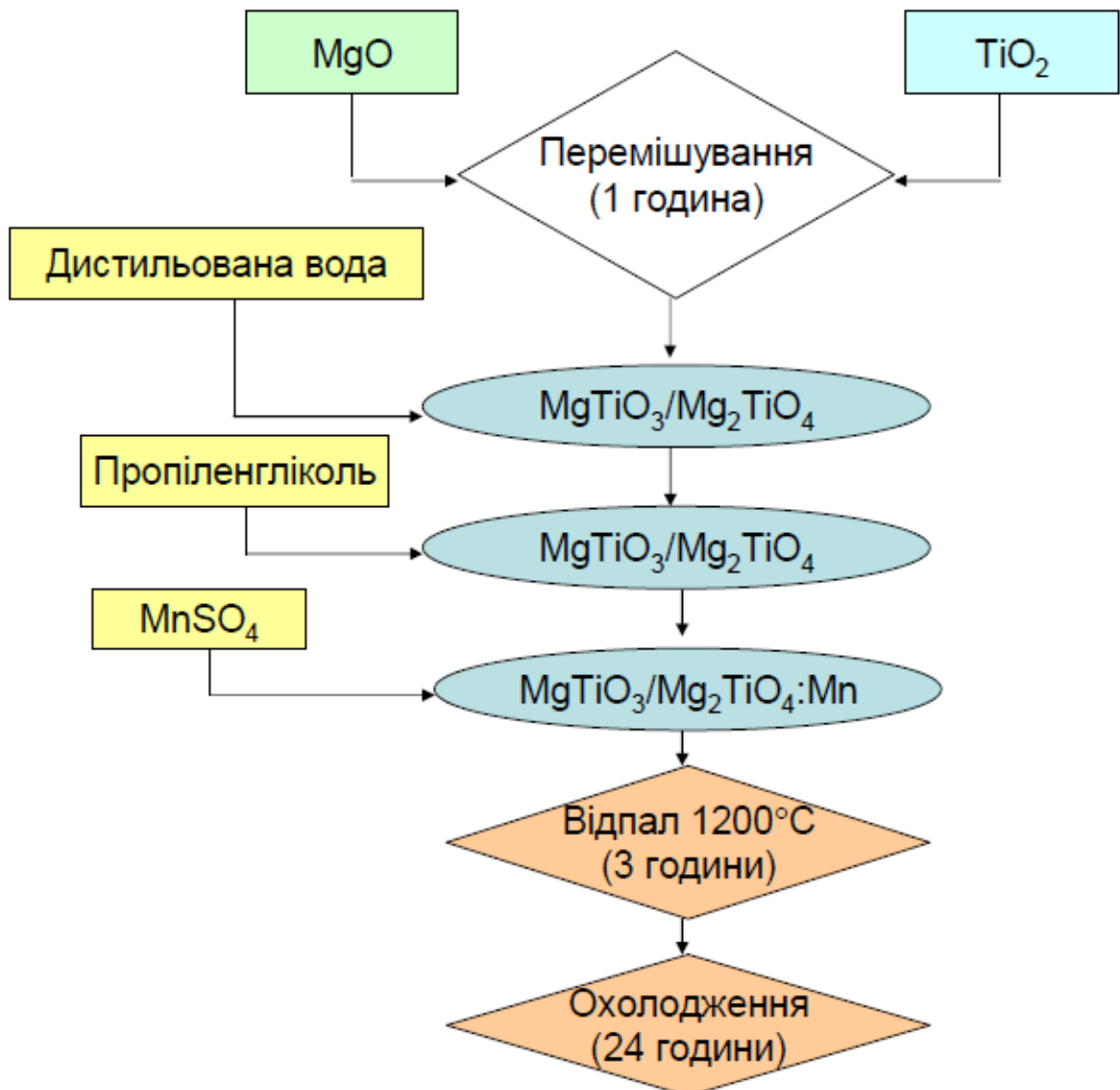


Рисунок 3.9 – Схема синтезу керамічних зразків  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}$ .



### 3.3 Моделювання спектрів ЕПР у програмному модулі Easyspin

Ще на початку 21го століття для обробки спектрів ЕПР необхідно було проводити багато розрахунків та створювати спеціальні програми індивідуально для кожного експерименту. Проте, розвиток технологій призвів до появи більш зручних, універсальних програмних пакетів, таких як «Easyspin».

«Easyspin» – це набір інструментів програмного пакету Matlab для моделювання і підбору спектрів електронного парамагнітного резонансу. Він доповнює чисельні можливості та інструменти візуалізації Matlab кращими розрахунковими методами, що були розроблені спеціалістами з спектроскопії ЕПР. «Easyspin» працює на Windows, Linux і macOS а також знаходиться у вільному доступі [30].

Розглянемо принципи обробки експериментальних спектрів ЕПР у «Easyspin» від парамагнітного центру з  $S = 5/2$  у аморфній матриці, з анізотропним g-фактором, що мають форму лінії Фойгта у присутності тонкої та надтонкої взаємодії.

Для розрахунку неперервних спектрів ЕПР монокристалів та порошків необхідно використовувати вбудовану функцію **pepper**. Для заданих параметрів функція матиме вигляд:

$$[B, spec] = pepper(Sys, Exp, Opt);$$

де  $B$  – вектор значень магнітного поля, за яким розраховувався спектр в одиницях мТ,  $spec$  – містить набір значень інтенсивності спектра. Склад спінової системи разом з характеристикою спектральних ліній та спіновим Гамільтоніаном записані в  $Sys$ . Для визначення парамагнітної системи з  $S = 5/2$  та аксіальним g-фактором ( $g_{xx} = g_{yy} = 2.0005$  та  $g_{zz} = 1.9997$ ) записують:

$$Sys.S = 5/2;$$

```
Sys.g = [2.0005 1.9997];
```

Поле NucS задає ядра, що присутні у системі. Для системи з одним ізотопом  $^{55}\text{Mn}$  записують:

```
Sys.NucS = '55Mn';
```

Поле A визначає тензор надтонкої взаємодії, вводиться значення  $A/h$  у МГц, де  $h$  – стала Планка. У випадку аксіальної симетрії  $A_{xx} = A_{yy} = 237.7$  МГц та  $A_{zz} = 238.72$  МГц записують:

```
Sys.A = [237.7 238.72];
```

Поле D визначає головні значення тензора параметрів тонкого розщеплення у МГц. Якщо  $E = 0$ , а  $D = -489$  МГц, то записують:

```
Sys.D = -489;
```

Поле aF задає параметри розщеплення у кристалічному полі кубічної симетрії у МГц. Перше відповідає параметру  $a$ , друге – параметру  $F$ . Наприклад для  $a = 19$  МГц, а  $F = 2$  МГц, записують:

```
Sys.aF = [19 2];
```

Параметр lwpp – одно- або двоелементний масив ширини лінії ЕПР (в мТ). Для форми лінії Фойгта із внеском форми лінії Гаусса у 0.037 мТ та внеском форми лінії Лоренца 0.1486 записують:

```
Sys.lwpp = [0.037 0.1486];
```

Часто трапляється так, що розширення лінії ЕПР пов'язано з нерозділеною надтонкою структурою або деформаціями, що присутні у зразку, що виражається у деякому розподілі параметрів спінового Гамільтоніана між парамагнітними центрами. Такі механізми можуть призводити до анізотропії ширини лінії ЕПР. Якщо механізм розширення пов'язаний із розподілом значень параметрів спінового Гамільтоніана по об'єму, необхідно задати додаткові поля до Sys [30].

Так, поле DStrain визначає ширину гаусових розподілів параметрів тонкого розщеплення D та E у МГц. Загальний вид запису у випадку  $E = 0$ :

```
Sys.DStrain = FWHM_D;
```

Далі, у структуру `Exp` записуємо експериментальні умови.

У поле `mwFreq` записуємо частоту спектрометра (ГГц). Приклад запису для частоти 9.4 ГГц:

```
Exp.mwFreq = 9.4;
```

`Range` – двохелементний вектор, який включає нижню та верхню границю діапазону сканування магнітного поля (мТ). Для значень поля від 0 мТ до 600 мТ запис функції матиме вигляд:

```
Exp.Range = [0 600];
```

Поле `specsize` відповідає так званій роздільній здатності, або кількості точок у яких відбувається обчислення значення ЕПР спектра. Приклад запису для роздільної здатності у 8000 точок:

```
Exp.specsize = 8000;
```

Поле `Harmonic` задає вигляд змодельованого спектру як власне спектр поглинання (0) або його першу (1) чи другу (2) похідну. Наприклад, для того щоб відобразити першу похідну, записують:

```
Exp.Harmonic = 1;
```

Через поле `ModAmp` задається значення амплітуди модуляції від піка до піка (мТ). Вигляд запису:

```
Exp.ModAmp = 0.4;
```

Поле `Temperature` визначає заселеність рівнів енергії через значення температури. У випадку теплової рівноваги якщо задано скаляр, то він визначає температуру системи у кельвінах, заселеність розраховується відповідно закону Больцмана. Наприклад:

```
Exp.Temperature = 296;
```

Структура `Opt` містить в собі інформацію про ті переходи, які будуть представлені в спектрі, додаткові параметри для спектрів порошків і деяку іншу інформацію для обчислення [30].

Поле `Threshold` визначає граничне значення для амплітуди лінії. Будь-який перехід, чия відносна середня амплітуда менше заданого значення, в

обчисленнях не приймає участь. Відносна середня амплітуда найбільш інтенсивного переходу дорівнює 1. Наприклад:

```
Opt.Threshold = 0.0001;
```

Поле `Intensity` керує механізмом розрахунку інтенсивності ліній. Зі значенням `'on'` інтенсивності ліній обчислюються відповідно до правил відбору, дозволені переходи будуть більш інтенсивні, ніж квазі-заборонені. Записується як:

```
Opt.Intensity = 'on';
```

Поле `Method` визначає метод, яким функція `repper` знаходить резонансні поля. Значення `'matrix'` відповідає діагоналізації матриці, враховуються всі взаємодії, включаючи квадрупольне. Записується як:

```
Opt.Method = 'matrix';
```

Функція `eprload` використовується для завантаження ЕПР спектру, що був отриманий експериментально, у програму. Приклад запису:

```
[B11, spec11] = eprload('C:\Spectra\MgTiO3\1.DSC');
```

Щоб коректувати фонову лінію експериментально отриманого спектра ЕПР використовується функція `basecorr`. Приклад запису:

```
CorrSpec = basecorr(Spec, Dim, Ord);
```

де `Spec` – містить данні розрахованого спектру або спектрів, `Dim` – розмірність ЕПР спектра, у випадку 1D спектра відповідає 1, `Ord` – відповідає формі фонові лінії, яку необхідно віднімати (1 – лінійна, 2 – поліноміальна).

На Рисунку 3.10 наведено приклад моделювання спектра ЕПР, що складається з трьох компонент різної інтенсивності з  $S = 5/2$  з аксіальним  $g$ -фактором, що мають форму лінії Фойгта у присутності тонкої та надтонкої взаємодії.

```

clear, clf
% Parameters of the paramagnetic center
Sys1.g = [2.0005 1.9997]; %g-tensor [gxx=gyy gzz]
Sys1.Nucs = '55Mn'; %isotope
Sys1.A = [237.7 238.72]; %A-tensor [Axx=Ayy Azz], MHz
Sys1.S = 5/2; %Electron spin
Sys1.D = -489; %zero-field splitting parameter D, MHz
Sys1.aF = [19 2]; %cubic and axial fourth-order parameters
Sys1.DStrain = [0]; %D Strain
Sys1.lwpp = [0.037 0.1486]; %Voigtian lineshape [Gaussian Lorentzian], mT

% Experimental parameters
Exp.mwFreq = 9.32809; %MW frequency, GHz
Exp.Range = [0 600]; %Magnetic field range, mT
Exp.nPoints=8000; %Spectrum resolution
Exp.ModAmp = 0.4; %Modulation amplitude, mT
Exp.Temperature=296; %Temperature

Opt.Method = 'matrix'; %matrix diagonalization
%Opt.nKnots = 180; %number of orientations in a powder simulation for which spectra are
calculated
Opt.Threshold = 0.0001; %Specifies the threshold for pepper's transition pre-selection
Opt.Intensity = 'on'; %transition rates are computed correctly

% Spectra simulation
[BB11,spc11] = pepper(Sys1,Exp,Opt); %spectra simulation with pepper function

% Downloading the experimental spectrum
[B1,spc1] = eprload('C:\MgTiO_1\3.DSC'); %Experimental spectrum
B1=B1/10; %Gauss to mT

% Intensity of the spectra
spc11=spc11/max(abs(spc11)); %Normalize to maximum the simulated spectrum of the first
center
spc1=spc1/max(abs(spc1)); %Normalize to maximum the experimental spectrum
spc11=spc11*1.0; %Intensity of the simulated spectrum of the first center

% Plotting the spectra
plot(B1,spc1,'black',BB11,spc11,'red');
xlabel('magnetic field [mT]');
grid on;
legend ('experimental','Simulated');

```

Рисунок 3.10 – Приклад програми, що використовує програмний модуль Easyspin для моделювання спектра ЕПР від  $\text{Mn}^{2+}$  з  $S = 5/2$ , з анізотропним g-фактором, що має Лоренцеву форму лінії в присутності тонкої та надтонкої взаємодії.

### Висновки до 3-го розділу

1. Наведено характеристику основних складових частин спектрометра ЕПР ELEXSYS E580 фірми Bruker, на якому проводилося вимірювання спектрів.
2. Описано принцип роботи з обладнанням та методику проведення дослідження зразків титанатів магнію легованих марганцем.
3. Приведено схему синтезу керамічних зразків  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$ .
4. Розглянуто набір інструментів програмного пакету Matlab, що використовувався у даній роботі для моделювання і підбору спектрів електронного парамагнітного резонансу. Представлено алгоритм моделювання спектрів ЕПР у програмному модулі Easyspin.

## РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

### 4.1 Експериментальні результати

В спектрах ЕПР обох фосфорів  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  та  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$  було зареєстровано секстет ліній ЕПР, що відповідають надтонкій взаємодії ядер  $^{55}\text{Mn}$  ( $I = 5/2$ , природна розповсюдженість 100%) (Рисунок 4.1). З порівняння цих спектрів ЕПР, нормованих на вагу кожного зразка, виявилось, що інтенсивність сигналу ЕПР від Mn є в 30 разів більшою у фосфорі  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$ .

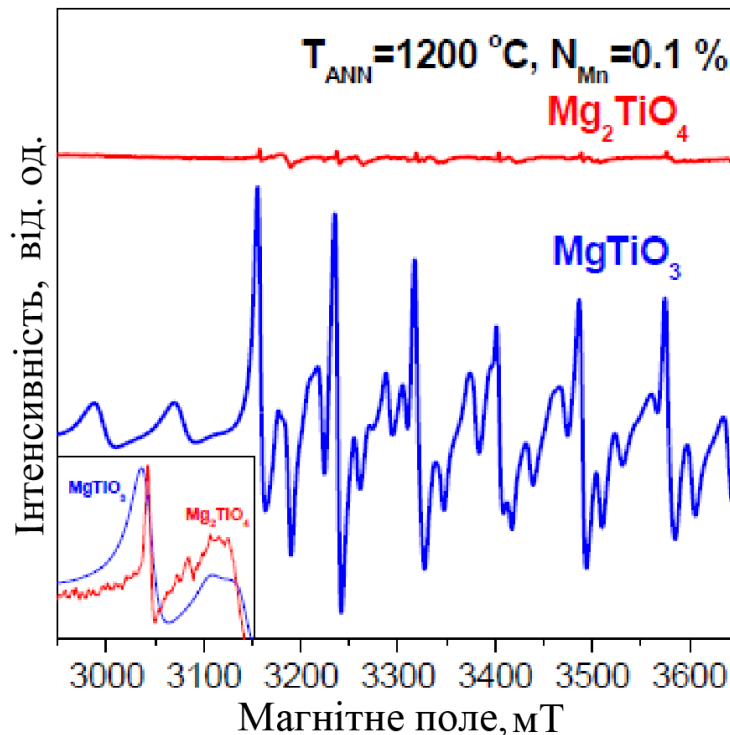


Рисунок 4.1 – Порівняння спектрів ЕПР, виміряних у керамічних зразках  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}$  та  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  за кімнатної температури.

Тому надалі для аналізу електронної структури домішки Mn було використано зразки  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$ .

На Рисунку 4.2 зображено спектр ЕПР, записаний у зразку  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$  за  $T = 296 \text{ K}$  у широкому інтервалі розгортки магнітного поля. Видно, що окрім центрального інтенсивного секстету, позначеного як Mn(1), у спектрі спостерігається ще один дуже слабкий за інтенсивністю секстет Mn(2) у низькопольовій частині спектра. До того ж слабкі за інтенсивністю лінії, позначені зірочками на Рисунку 4.2, мають бути віднесені до домішки хрому із малою концентрацією, яка ймовірно потрапила до зразку під час його синтезу або подрібнення зразків у ступці.

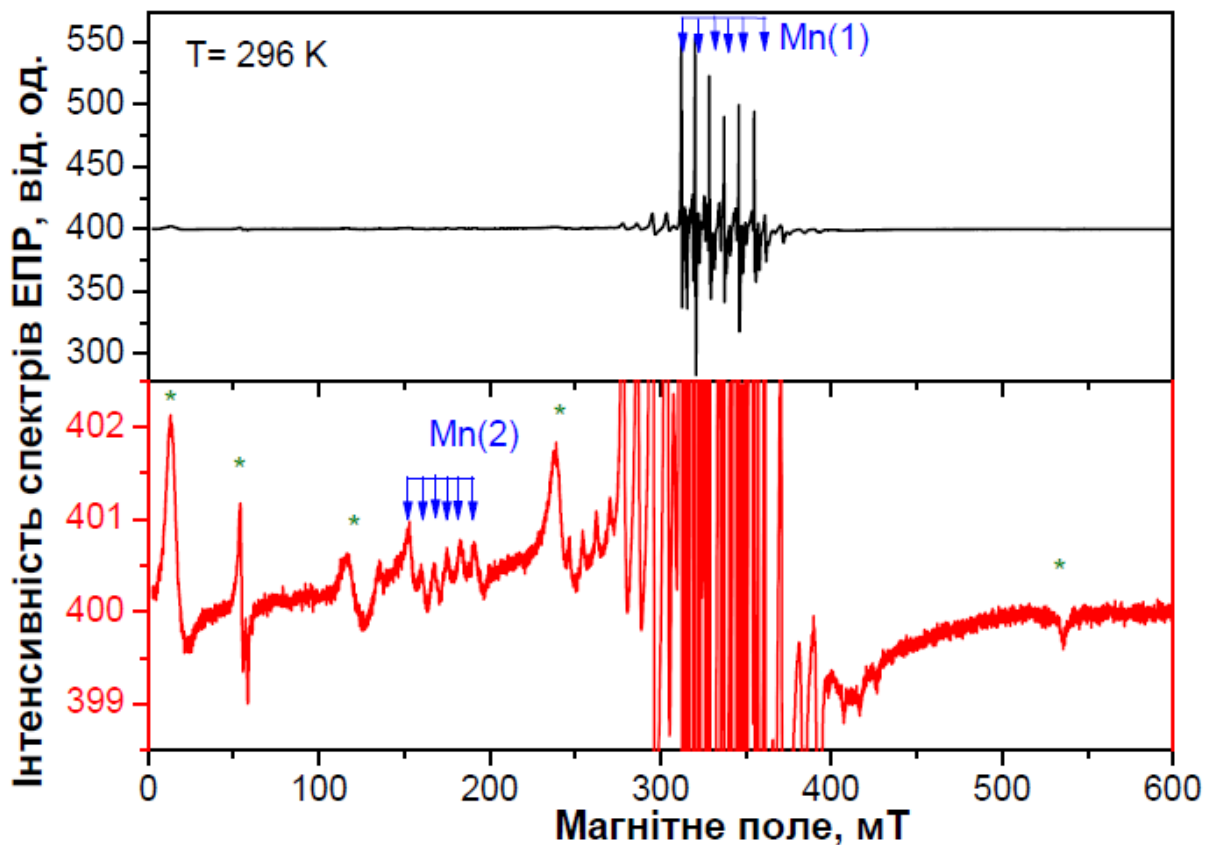


Рисунок 4.2 – Спектр ЕПР, записаний у зразку  $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}$  за  $T = 296 \text{ K}$  у широкому інтервалі розгортки магнітного поля. Зверху – загальний вигляд спектра, знизу – спектр зі збільшеним масштабом у 74 рази.



Спостережений спектр  $\text{Mn}(1)$  у  $\text{MgTiO}_3$  відповідно до літературних даних має бути віднесений до  $\text{Mn}^{2+}$  [12] (Рисунок 4.3). Але у [12,14] не було детально вивчено температурну поведінку параметрів спінового Гамільтоніана та не було повідомлено про центр  $\text{Mn}(2)$ .

У даній роботі за допомогою програмного модуля Easyspin було детально вивчено парамагнітні центри  $\text{Mn}(1)$  та  $\text{Mn}(2)$ . На Рисунку 4.4 показано експериментальний та симульований спектри ЕПР  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$  за  $T = 296$  К.

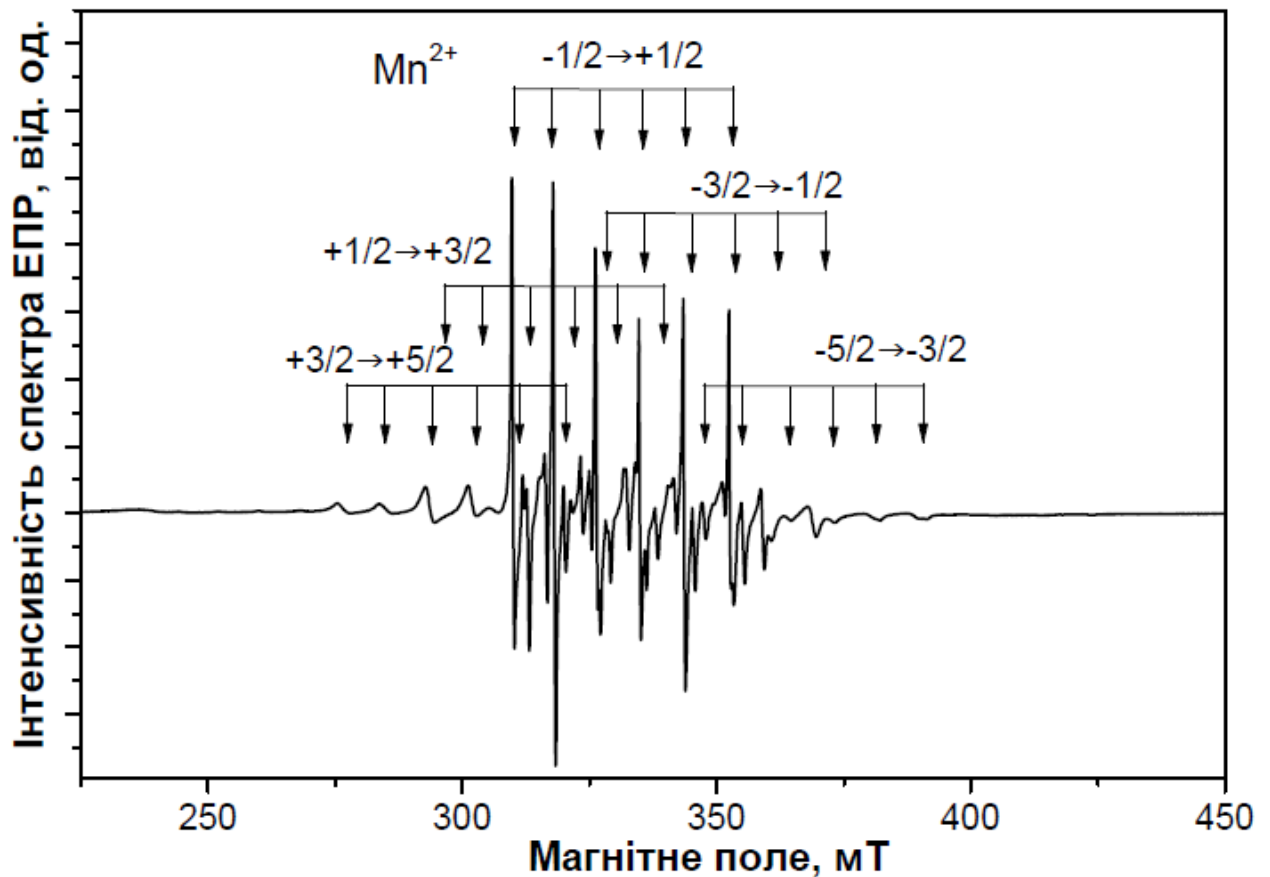


Рисунок 4.3 – Позначення ліній від тонкої та надтонкої взаємодії для  $\text{Mn}^{2+}$  у спектрі ЕПР від  $\text{MgTiO}_3$ .

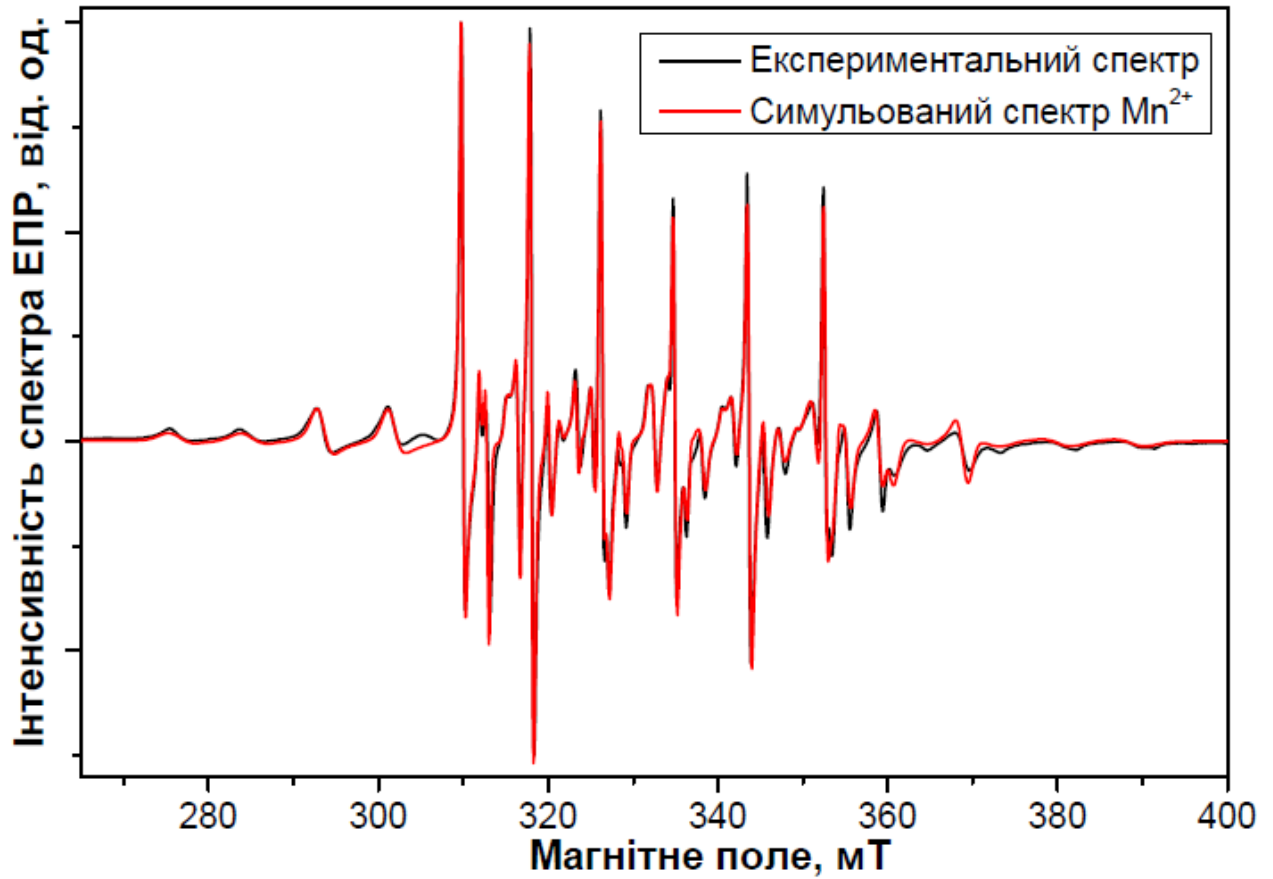


Рисунок 4.4 – Експериментальний (чорна лінія) та симульований (червона лінія) спектри ЕПР  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$ .  $T = 296 \text{ K}$ .

В загальному випадку спіновий Гамільтоніан для  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ,  $I = 5/2$ ) записується як:

$$H = \mu_B \vec{B} \vec{g} \vec{S} + \vec{S} \vec{A} \vec{I} + \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q(\vec{S}) \quad (4.1)$$

Перший доданок – електронна Зееманівська взаємодія. Другий доданок описує надтонку взаємодію. Третій доданок описує вплив кристалічного поля на спіновий стан.  $O_n^m$  – спінові оператори Стівенса.

Відомо, що  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$  заміщує вузол  $\text{Mg}^{2+}$  з тригональною ( $C_3$ ) локальною симетрією [11,31]. Якщо  $\text{Mn}^{2+}$  у тригональній симетрії, то його спектр ЕПР має описуватись наступним спіновим Гамільтоніаном [32-34]

$$\begin{aligned}
H = & g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \\
& + \frac{a}{6} \left[ S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] + \\
& + \frac{F}{180} \left[ 35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \right] + \\
& + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + Q \left[ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_N \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I}
\end{aligned} \tag{4.2}$$

де  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  – компоненти  $\vec{g}$ -тензора спектроскопічного розщеплення,  $g_N$  – ядерний g-фактор,  $\mu_N$  – ядерний магнетон,  $\vec{B}$  – прикладене магнітне поле,  $D = 3B_2^0$  – анна компонента другого порядку кристалічного поля,  $a = 24B_4^4$  – кубічна компонента четвертого порядку кристалічного поля,  $F = 180B_4^0 - 36B_4^4$  – аксіальна компонента четвертого порядку кристалічного поля,  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  – компоненти тензора надтонкої взаємодії,  $Q$  – ядерний квадрупольний момент,  $I$  – ядерний спіт,  $S$  – електронний спіт.

Симульований спектр на Рисунку 4.4 було отримано з наступними параметрами:  $g_{\perp} = 2.0005(3)$ ,  $g_{\parallel} = 1.9997(3)$ ,  $A_{\perp} = 79.29 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\parallel} = 79.63 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,

$D = -163.11 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , та  $(a-F) = 5.67 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  ( $1 \text{ МГц} = 29979.2458 \text{ см}^{-1}$ ).

У [12] для кристалічних зразків  $\text{MgTiO}_3$  були отримані наступні параметри:  $g_{\perp} = 1.9999(5)$ ,  $g_{\parallel} = 1.9997(5)$ ,  $A_{\perp} = -79.3(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\parallel} = -79.9(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $D = -164(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $(a-F) = 10.2(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

На Рисунку 4.5 показано температурну залежність спектрів ЕПР від  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$ . У Таблиці 1 наведено параметри спінового Гамільтоніана для  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$ , отримані шляхом симуляції спектрів ЕПР у кожній температурній точці. Виявилось, що  $g$  та  $A$  тензори та параметр  $(a-F)$  є температурно-

незалежними, в той час як параметр  $D$  демонструє температурну залежність, представлену на Рисунку 4.5.

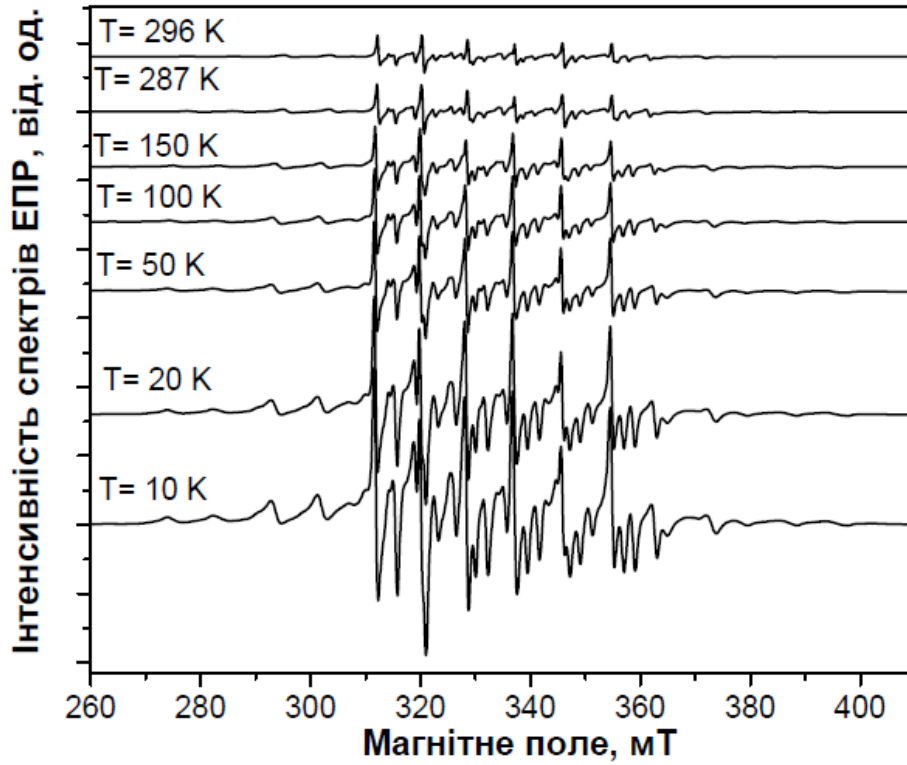


Рисунок 4.5 – Температурна залежність спектра ЕПР від  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$ .

Таблиця 4.1 – Параметри спінового Гамільтоніана  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  зразках, отримані шляхом симуляції експериментальних спектрів ЕПР за різних температур.

T, K	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp} \cdot 10^{-4}, \text{cm}^{-1}$	$A_{\parallel} \cdot 10^{-4}, \text{cm}^{-1}$	$D \cdot 10^{-4}, \text{cm}^{-1}$	$(a-F) \cdot 10^{-4}, \text{cm}^{-1}$
296	2.0005(3)	1.9997(3)	79.29	79.63	-163.11	5.67
287	2.0005(3)	1.9997(3)	79.29	79.63	-164.11	5.67
150	2.0005(3)	1.9997(3)	79.29	79.63	-177.46	4.67
100	2.0005(3)	1.9997(3)	79.29	79.63	-179.79	5.67
50	2.0005(3)	1.9997(3)	79.29	79.63	-182.13	5.67
20	2.0005(3)	1.9997(3)	79.29	79.63	-182.46	5.67

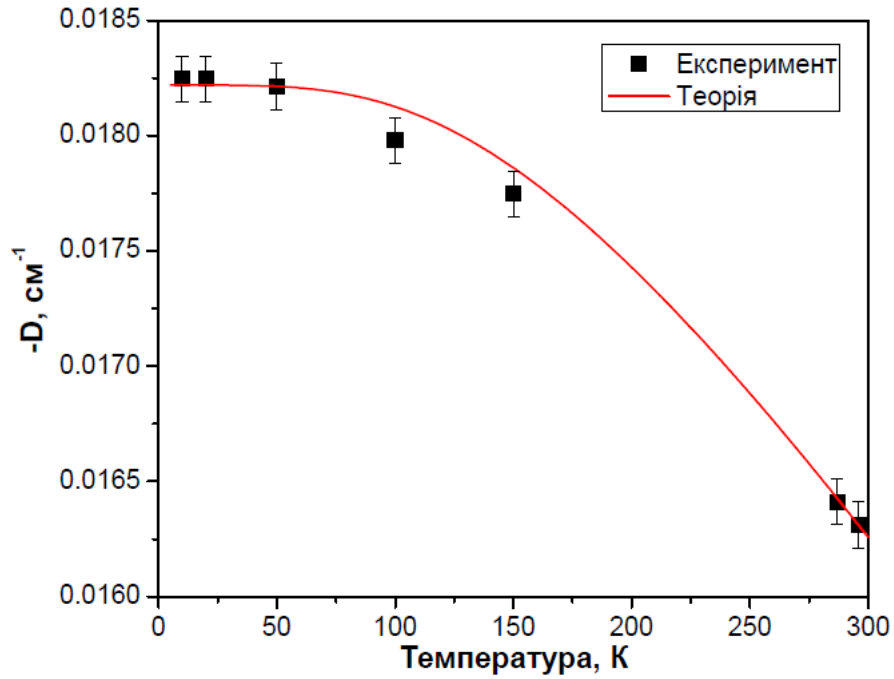


Рисунок 4.6 – Температурна залежність параметра D для  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}$  зразках, отримана з симуляції спектрів ЕПР.

Теоретично спостережену температурну залежність параметра D для  $\text{Mn}^{2+}$  можна описати коливаннями ґратки, використовуючи модель Дебая [35-37]:

$$D(T) = D(0) + K_D T^4 \int_0^{\theta_D/T} x^3 (e^x - 1)^{-1} dx \quad (4.3)$$

де  $D(0)$  – значення  $D(T)$  за  $T = 0$ ,  $K_D$  – стала для даної системи, яка залежить від періоду кристалічної ґратки, густини маси, поздовжньої та поперечної швидкостей звуку та значення  $D(0)$ ,  $\theta_D$  – температура Дебая.

Використовуючи значення  $\theta_D = 687$  K, попередньо визначене для  $\text{MgTiO}_3$  у [38-39], після погодження рівняння (4.3) з експериментальним даним на Рисунку 4.6, було отримано  $D(0) = -0.0182$   $\text{cm}^{-1}$  та  $K_D = 1.55 \cdot 10^{-13}$   $\text{cm}^{-1} \text{K}^{-4}$ .

Щодо природи центру  $\text{Mn}(2)$ , то його віднесли до заборонених переходів від  $\text{Mn}^{2+}$ , що спостерігаються у тому ж діапазоні магнітного поля (сірі лінії на Рисунку 4.7), або до  $\text{Mn}^{4+}$ .

Якщо використати параметри спінового Гамільтоніана для  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ):  
 $g_{\perp} = 1.9844$ ,  $g_{\parallel} = 1.9851$ ,  $A_{\perp} = 71.38 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\parallel} = 77.72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  
 $D = -5372 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , які близькі до тих, що попередньо були отримані для  
 $\text{MgTiO}_3$  у [11] ( $g_{\perp} = 1.949(1)$ ,  $g_{\parallel} = 1.976(1)$ ,  $A_{\perp} < 85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\parallel} < 85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $D$   
 $= -5307 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ), та промодельовати спектр ЕПР, то можна побачити, що  
положення ліній від такого центру співпадає з центром  $\text{Mn}(2)$  (Рисунок 4.2),  
таким чином, підтверджуючи те, що  $\text{Mn}(2)$  може відноситись до  $\text{Mn}^{4+}$ . Це  
припущення також підтверджено у роботі [13] для зразків  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ .

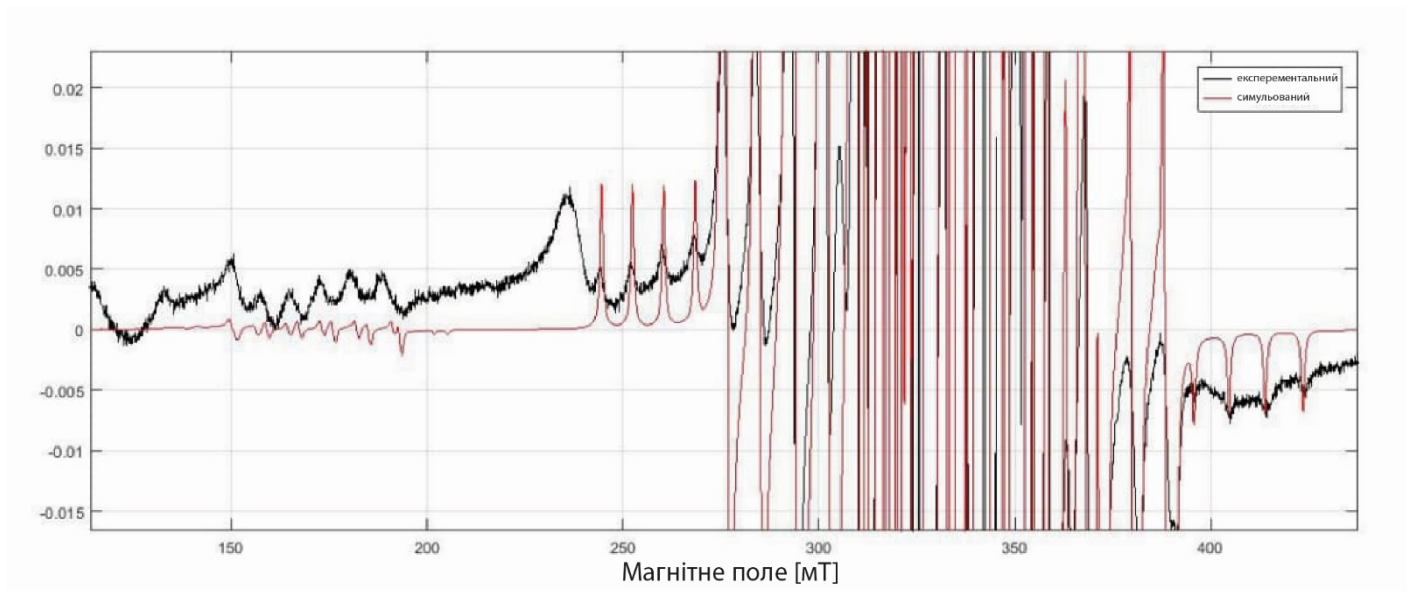


Рисунок 4.7 – Експериментальний (чорний) спектр ЕПР та  
симульований (червоний) спектр заборонених переходів від іонів  $\text{Mn}^{2+}$ .

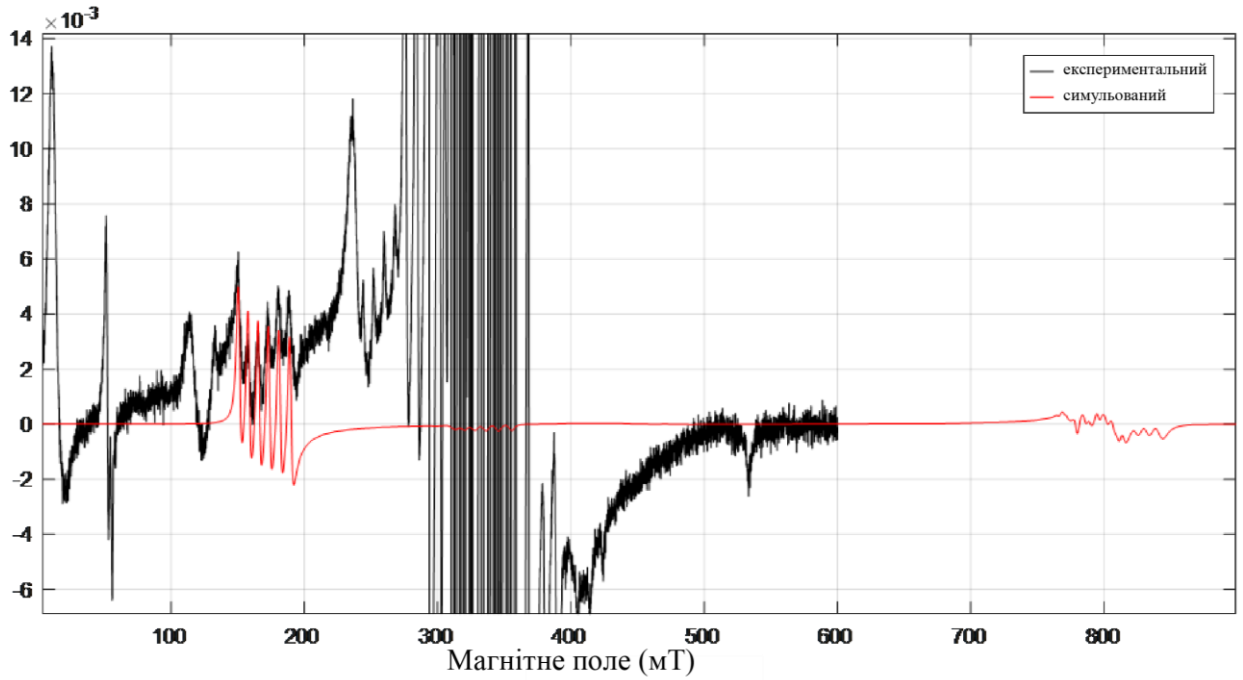


Рисунок 4.8 – Експериментальний (чорний) спектр ЕПР та симульований спектр від  $\text{Mn}^{4+}$  (червоний) у  $\text{MgTiO}_3$ .

Ще один можливий варіант для  $\text{Mn}(2)$ , який потрібно розглянути, – це комплекс  $\text{Mn}^{2+}$  з вакансією кисню ( $\text{Mn}^{2+}\text{-V}_\text{O}$ ), який спостерігався у  $\text{SrTiO}_3$  [40] з  $g_\perp = 5.9$ ,  $g_\parallel = 2.0$ ,  $A_\perp = 85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_\parallel = 85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $D = -0.5 \text{ см}^{-1}$ . Як видно з Рисунок 4.9, симульовані лінії ЕПР від цього центру не збігаються зі спостереженим експериментально  $\text{Mn}(2)$  центром, що виключає можливість віднести  $\text{Mn}(2)$  до  $\text{Mn}^{2+}\text{-V}_\text{O}$ .

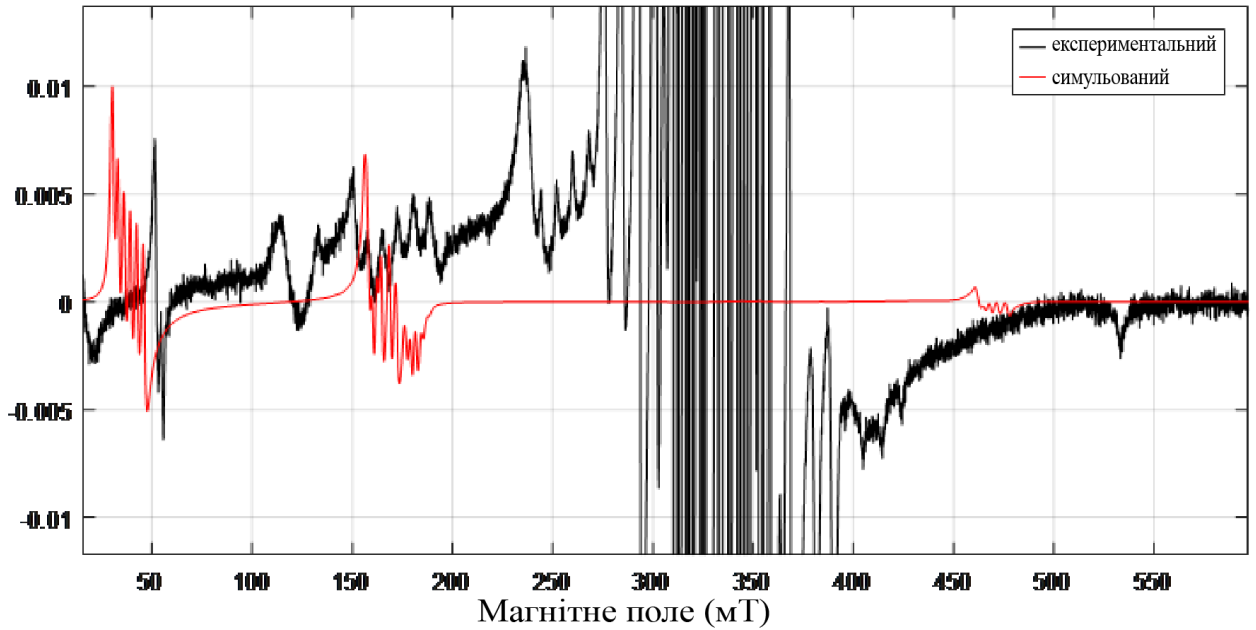


Рисунок 4.9 – Експериментальний (чорний) спектр ЕПР та симульований спектр від  $\text{Mn}^{2+}\text{-V}_\text{O}$  (червоний) у  $\text{MgTiO}_3$ .

## 4.2 Аналіз експериментальних результатів

Досліджено електронну структуру парамагнітних центрів, що спостерігаються у спектрах ЕПР від керамічних зразків  $\text{MgTiO}_3$ .

Виявлено, що у спектрі ЕПР спостерігаються два парамагнітні центри, що відносяться до домішки марганцю, а також слабкі за інтенсивністю лінії від хрому.

Виявлено, що один з центрів, пов'язаних з марганцем, являє собою  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ), що заміщує вузол  $\text{Mg}^{2+}$  у ґратці  $\text{MgTiO}_3$ , з наступними параметрами спінового Гамільтоніана:  $g_\perp = 2.0005(3)$ ,  $g_\parallel = 1.9997(3)$ ,  $A_\perp = 79.29 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,



$A_{||} = 79.63 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $D = -163.11 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , та  $(a-F) = 5.67 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Ці параметри дещо відрізняються від попередньо отриманих у [12] у кристалах  $\text{MgTiO}_3$ , зокрема знаки констант надтонкої взаємодії у даній роботі виявилися додатними, а значення  $(a-F)$  меншими. Перевагою даної роботи є те, що вимірювання проводилися у керамічних зразках, де не має потреби вимірювати кутову залежність спектрів ЕПР та можна більш точно отримати параметри спінового Гамільтоніана.

Температурна залежність інтенсивності спектрів ЕПР від  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$  виявилась незначною, що вказує на короткі часи спінової релаксації даного центра. Цей факт також підтверджує відсутність ефекту «насичення» спектрів ЕПР від  $\text{Mn}^{2+}$  при вимірюванні їх за різного рівня потужності НВЧ. Форма лінії ЕПР від  $\text{Mn}^{2+}$  є Лоренцевою, що свідчить про те, що  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$  не має супернадтонкої взаємодії з оточуючими ядрами.

Спостережену температурну залежність параметра  $D$  розщеплення в нульовому полі було пояснено коливаннями ґратки, використовуючи модель Дебая.

Другий, слабкий за інтенсивністю, спектр ЕПР від центру, пов'язаного з марганцем, який спостерігався у низьких магнітних полях, можна віднести як до  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) ( $g_{\perp} = 1.9844$ ,  $g_{||} = 1.9851$ ,  $A_{\perp} = 71.38 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{||} = 77.72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $D = -5372 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ), так і до заборонених переходів від  $\text{Mn}^{2+}$ . Для точного визначення природи цього парамагнітного центру потрібно провести вимірювання спектрів ЕПР на більш високій мікрохвильовій частоті, ніж застосований X-діапазон.

## Висновки до 4-го розділу

1. Досліджено електронну структуру парамагнітних центрів, що спостерігаються у спектрах ЕПР від керамічних зразків  $\text{MgTiO}_3$ .
2. Виявлено, що у спектрі ЕПР спостерігаються два парамагнітні центри, що відносяться до домішки марганцю, а також слабкі за інтенсивністю лінії від хрому.
3. Температурна залежність інтенсивності спектрів ЕПР від  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$  є незначною, що вказує на короткі часи спінової релаксації даного центра. Це також підтверджує відсутність ефекту «насичення» спектрів ЕПР від  $\text{Mn}^{2+}$  при вимірюванні їх за різного рівня потужності НВЧ.
4. Форма лінії ЕПР від  $\text{Mn}^{2+}$  вказує на відсутність супернадтонкої взаємодії  $\text{Mn}^{2+}$  з оточуючими ядрами у  $\text{MgTiO}_3$ .
5. Температурну залежність параметра  $D$  розщеплення в нульовому полі для  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$ , було пояснено коливаннями ґратки, застосовуючи модель Дебая.
6. Парамагнітний центр, пов'язаний з марганцем, може бути віднесений як до заборонених переходів від  $\text{Mn}^{2+}$ , так і до  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) у  $\text{MgTiO}_3$ .

## ВИСНОВКИ

Робота направлена на вирішення актуальної наукової проблеми: встановленню електронної структури домішки марганцю, яка відповідає за інтенсивну фотолюмінесценцію у  $\text{MgTiO}_3$ . У роботі розкрито основні властивості титанатів магнію, методи їх отримання та властивості домішки марганцю у  $\text{MgTiO}_3$ . Також наведено фізичні, квантово-механічні та експериментальні основи методу електронного парамагнітного резонансу, що було вжито для дослідження властивостей керамічних зразків  $\text{MgTiO}_3$ . Приведено опис спектрометра ЕПР та методику приготування зразків.

Основні висновки по роботі:

1. Встановлено, що концентрація парамагнітних центрів, пов'язаних з марганцем, вища у  $\text{MgTiO}_3$ , ніж у  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ .
2. Виявлено парамагнітний центр  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ), що має короткі часи спінової релаксації, та визначено параметри його спінового Гамільтоніана у керамічних зразках  $\text{MgTiO}_3$ .
3. Виявлено температурну залежність параметра  $D$  розщеплення в нульовому полі для  $\text{Mn}^{2+}$  у  $\text{MgTiO}_3$ , яку було пояснено коливаннями ґратки, застосовуючи модель Дебая.
4. Виявлено парамагнітний центр, пов'язаний з марганцем, який може бути віднесений як до заборонених переходів від  $\text{Mn}^{2+}$ , так і до  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) у  $\text{MgTiO}_3$ .

Отримані результати мають важливе значення для розуміння природи світловипромінюючих центрів у титанатах магнію та їх подальшого застосування при створенні світлодіодів. Отримані параметри спінового Гамільтоніана для домішки марганцю мають важливе значення для подальших теоретичних розрахунків, зокрема визначення просторового розподілу електронної хвильової функції марганцю у  $\text{MgTiO}_3$ .

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Deep-red emitting  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$  phosphor ceramics for plant lighting / [Z. Wang, D. Zhang, Y. Shen та ін.]. // J. Adv. Ceram.. – 2021. – №10. – С. 88–97.
2. Sol–gel preparation of efficient red phosphor  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$  and XAFS investigation on the substitution of  $\text{Mn}^{4+}$  for  $\text{Ti}^{4+}$  / [T. Ye, S. Li, X. Wu та ін.]. // J. Mater. Chem. C. – 2013. – №1. – С. 4327–4333.
3. Research on the optical and EPR spectral data and the local structure for the trigonal  $\text{Mn}^{4+}$  centers in  $\text{MgTiO}_3$  crystal / B. T.Liao, Y. Mei, B. W. Chen, W. C. Zheng. // Chem. Phys.. – 2017. – №492. – С. 23–26.
4. Efficient Luminescence Enhancement of  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$  Red Phosphor by Incorporating Plasmonic  $\text{Ag@SiO}_2$  Nanoparticles / [L. Dolgov, J. Hong, L. Zhou та ін.]. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – №11. – С. 21004–21009.
5. Neutron total Scattering Studies of Group ii titanates ( $\text{ATiO}_3$ ,  $\text{A}^{2+} = \text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ) / [C. M. Culbertson, A. T. Flak, M. Yatskin та ін.]. // Sci. Rep.. – 2020. – №10. – С. 1–10.
6. Nakagoshi Y. Pseudobrookite-type  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  water purification filter with controlled particle morphology / Y. Nakagoshi, Y. Suzuki. // J. Asian Ceram. Soc.. – 2015. – №3. – С. 334–338.
7. The Fascination of Crystals and Symmetry on WordPress.com [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://crystalsymmetry.files.wordpress.com/2014/07/mg2tio4.png>.
8. Wang M. Improved crystalline structure and sintering characteristics of nonstoichiometric  $\text{MgTiO}_3$  ceramics by sol–gel method / M. Wang, Y. Dongming. // Journal of Sol-Gel Science and Technology volume. – 2021. – №97. – С. 365–372.

9. Deep-red emitting  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$  phosphor ceramics for plant lighting / [Z. Wang, H. Lin, D. Zhang та ін.]. // Journal of Advanced Ceramics. – 2021. – №10. – С. 2226–4108.
10. Luminescent performances of  $\text{Mn}^{4+}$  ions during the phase evolution from  $\text{MgTiO}_3$  to  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  / [J. Long, C. Ma, Y. Wang та ін.]. // Mater. Res. Bull.. – 2017. – №85. – С. 234–239.
11. Haider A. F. ESR study of transition metal ions in magnesium titanate / A. F. Haider, A. Edgar. // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1980. – №13. – С. 6239.
12. Carranza E. L. ESR study of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions on trigonal sites in ilmenite structure  $\text{MgTiO}_3$  / E. L. Carranza, R. T. Cox. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1979. – №40. – С. 413–420.
13. Sol–gel preparation of efficient red phosphor  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$  and XAFS investigation on the substitution of  $\text{Mn}^{4+}$  for  $\text{Ti}^{4+}$  / [T. Ye, S. Li, X. Wu та ін.]. // Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – №1. – С. 4327–4333.
14. The role of excess  $\text{MgO}$  in the intensity increase of red emission of  $\text{Mn}^{4+}$ -activated  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  phosphors / [L. Borkovska, L. Khomenkova, I. Vorona та ін.]. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – №31. – С. 7555–7564.
15. ЭПР-спектроскопия, электрохимические и комбинированные методы анализа / [А. В. Козицина, Ю. А. Иванова, А. Н. Глазырина та ін.]. – Екатеринбург: Урал. ун-та, 2018. – 60 с. – (учеб.-метод. пособие).
16. Пахомов Л. Г. Физические методы в химических исследованиях / Л. Г. Пахомов, К. В. Кирьянов, А. В. Князев. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2007. – 286 с.
17. Y.C. Arango. Electron spin resonance (ESR) spectroscopy of low-dimensional spin systems: dissertation Dr. rer. nat./Y.C. Arango - Dresden, 2010. - 123.

18. Зверев Д. Г. Лабораторный практикум по атомной и ядерной физике. Электронный парамагнитный резонанс / Д. Г. Зверев, М. А. Ежевская. – Казань: КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ, 2014. – 20 с.
19. Электронный парамагнитный резонанс (Методическое пособие к лабораторному практикуму "Специальный физический практикум") / [Р. Г. Батулин, Д. Г. Зверев, И. В. Романова та ін.]. – Казань: Казанский университет, 2020. – 28 с.
20. Савченко Д. В. Електронна структура та кінетичні властивості парамагнітних домішок та дефектів у карбіді кремнію : дис. канд. фіз.-мат. наук / Савченко Д. В. – Київ, 2010. – 171 с.
21. Multifrequency Pulsed EPR Studies of Biologically Relevant Manganese(II) Complexes / [T. A. Stich, S. Lahiri, G. Yeagle та ін.]. // Appl. Magn. Reson. – 2007. – №31. – С. 321–341.
22. E.Duin. Electron Paramagnetic Resonance Theory. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [http://webhome.auburn.edu/~duinedu/epr/1\\_theory.pdf](http://webhome.auburn.edu/~duinedu/epr/1_theory.pdf)
23. Работа 10.1: Электронный парамагнитный резонанс. Дополнительное описание работы. [Електронний ресурс] // Кафедра общей физики МФТИ. – 2016. – Режим доступу до ресурсу: [http://www.kapitza.ras.ru/~glazkov/students/lab10\\_1-description.pdf](http://www.kapitza.ras.ru/~glazkov/students/lab10_1-description.pdf).
24. Владимиров Ю. А. Учебник "Лекции по медицинской биофизике" / Ю. А. Владимиров, Е. В. Проскурина. – Москва: МГУ, 2007. – 432 с.
25. КОНТУР СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://bigenc.ru/physics/text/2093780>
26. Шуртакова Д.В. Спектры ЭПР и температурные зависимости спин-решеточной релаксации в синтетическом гидроксиапатите: выпускная квалификационная работа: Шуртакова Д.В. – Казань, 2016. – 40 с.

27. Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии. Электронное учебное пособие. / [В. К. Черкасов, Ю. А. Курский, К. А. Кожанов та ін.]. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2010. – 53 с.

28. ЭПР спектрометр Elexsys500. Стационарный режим, настройка и работа. Учебно-методическое пособие для специалистов в области ЭПР. / [Ю.С. Кутьин, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, Н.И. Силкин] – Казань: Казанский государственный университет, Федеральный центр коллективного пользования физико-химических измерений, 2009. – 29 с.

29. Наблюдение и обработка спектров электронного парамагнитного резонанса. Лабораторная работа по курсу Общая физика. / сост.: С. В. Гуденко — М. : МФТИ, 2013. — 16 с.

30. Stoll S. Arthur Schweiger EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / Stoll. // Magn. Reson. – 2006. – №178. – С. 42–55.

31. Structure and properties analysis for  $\text{MgTiO}_3$  and  $(\text{Mg}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{TiO}_3$  (M= Ni, Zn, Co and Mn) microwave dielectric materials / [M. Zhang, L. Li, W. Xia та ін.]. // Journal of alloys and compounds. – 2012. – №537. – С. 76–79.

32. Jain V. K. Electron paramagnetic resonance of  $\text{Mn}^{2+}$  in orthorhombic and higher symmetry crystals / V. K. Jain, G. Lehmann. // physica status solidi (b). – 1990. – №159. – С. 495–544.

33. Vinokurov V. M. A study of some Mn containing carbonates by the method of electron paramagnetic resonance / V. M. Vinokurov, M. M. Zaripov, V. G. Stepanov. // Kristollografiya. – 1961. – №6. – С. 104–108.

34. Bleaney B. The paramagnetic resonance spectra of two salts of manganese / B. Bleaney, D. J. Ingram. // Proceedings of the Royal Society of

London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1951. – №205. – C. 336–356.

35. Shrivastava, K. N. Phonon-induced corrections to the ground-state splitting of S-state ions in cubic crystals. // *Physical Review*. – 1969. – №187. – C.446.

36. Shrivastava, K. N. Zero-field splittings in  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as electron paramagnetic resonance thermometer. // *Chemical Physics Letters*. – 1973. – №20. – C.106-107.

37. Temperature dependence of the EPR zero-field splitting of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / K. L.Wan, S. L. Hutton, J. E. Drumheller, R. S. Rubins. // *The Journal of chemical physics*. – 1987. – №86. – C. 3801–3803.

38. Liebermann R. C. Elasticity of pyroxene-garnet and pyroxene-ilmenite phase transformations in germanates / Liebermann. // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 1974. – №8. – C. 361–374.

39. Liebermann, R.C. Elasticity of ilmenites. / Liebermann. // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 1976. – №12. – C. 5–10.

40. Electron Paramagnetic Resonance of  $\text{SrTiO}_3$ : Mn crystals and ceramics / [A. G. Badalyan, C. B. Azzoni, P. Galinetto та ін.]. // *Ferroelectrics*. – 2008. – №367. – C. 89–94.